

# REPORT DOCUMENTATION PAGE

Form Approved OMB No. 0704-0188

Public reporting burden for this collection of information is estimated to average 1 hour per response, including the time for reviewing instructions, searching existing data sources, gathering and maintaining the data needed, and completing and reviewing the collection of information. Send comments regarding this burden estimate or any other aspect of this collection of information, including suggestions for reducing this burden to Washington Headquarters Services, Directorate for Information Operations and Reports, 1215 Jefferson Davis Highway, Suite 1204, Arlington, VA 22202-4302, and to the Office of Management and Budget, Paperwork Reduction Project (0704-0188), Washington, DC 20503.

1. AGENCY USE ONLY (Leave blank)		2. REPORT DATE  2008		3. REPORT TYPE AND DATES COVERED  Technical Report	
4. TITLE AND SUBTITLE  Effet des plastifiants sur la température de transition vitreuse, Tg, du butadiène à terminaison hydroxy et du polyazoture de glycidyle - Simulations et expériences  (Effect of the plasticizers on the vitreous transition temperature, Tg, of the butadiène to termination hydroxy and the polyazoture of glycidyle - Simulations and experiences)				5. FUNDING NUMBERS	
6. AUTHOR(S)  H. Abou-Rachid, X. Lafleur-Lambert, L.-S. Lussier, M. Jaidann, N. Gagnon, J. Brisson					
7. PERFORMING ORGANIZATION NAME(S) AND ADDRESS(ES)  Defence R&D pour la defence Canada – Valcartier 2459, boul. Pie-XI nord Québec, QC G3J 1X8				8. PERFORMING ORGANIZATION REPORT NUMBER	
9. SPONSORING/MONITORING AGENCY NAME(S) AND ADDRESS(ES)  Defence R&D pour la defence Canada – Valcartier 2459, boul. Pie-XI nord Québec, QC G3J 1X8				10. SPONSORING/MONITORING AGENCY REPORT NUMBER  DRDC Valcartier TR 2007-615	
11. SUPPLEMENTARY NOTES  Text in French, 62 pages, 32 references.					
12a. DISTRIBUTION/AVAILABILITY STATEMENT  Unlimited Distribution				12b. DISTRIBUTION CODE	
<p>ABSTRACT (Maximum 200 words)</p> <p>The formulations of the propellants and exploding of high performance are based on the incorporation of crystalline energizing materials inside a matrix of polymer elastomer in the goal of impartir a callousness and of the acceptable mechanical properties to the materials. Used most plastic explosives are bases on the polybutadiène an inert elastomer. The total energizing density of these materials P BX could be increased while replacing this polymer inert HTPB by the polymer energizing GAP. It is necessary to ascertain to maintain the mechanical properties of the material by the use of the suitable compatible plasticizers however. The vitreous transition temperature is a representative data permitting to devalue the characteristic elastomers of the material, and as well as his/her/its degree of callousness. This Tg property has been calculated by modelling and measured experimentally for the two polymers: the inert HTPB and the energizing GAP.</p> <p>Machine assisted translation.</p>					
14. SUBJECT TERMS  ISL, French, HTPB, GAP, DOA, Plasticizers, molecular Modelling, Field by force, PBX, vitreous transition Temperature, Tg				15. NUMBER OF PAGES	
				16. PRICE CODE	
17. SECURITY CLASSIFICATION OF REPORT  UNCLASSIFIED	18. SECURITY CLASSIFICATION OF THIS PAGE  UNCLASSIFIED	19. SECURITY CLASSIFICATION OF ABSTRACT  UNCLASSIFIED	20. LIMITATION OF ABSTRACT  UL		

NSN 7540-01-280-5500

Standard Form 298 (Rev. 2-89)  
Prescribed by ANSI Std. Z39-18  
298-102



# **Effet des plastifiants sur la température de transition vitreuse, $T_g$ , du butadiène à terminaison hydroxy et du polyazoture de glycidyle - Simulations et expériences**

*H. Abou-Rachid  
X. Lafleur-Lambert  
L.-S. Lussier  
M. Jaidann  
N. Gagnon  
RDDC Valcartier*

*J. Brisson  
Université Laval, Québec*

## **20090803014**

**Defence R&D pour la défense Canada – Valcartier**

Rapport technique

DRDC Valcartier TR 2007-615

Septembre 2008

**Canada**

*AQ F09-10-03197*

# Effet des plastifiants sur la température de transition vitreuse, $T_g$ , du butadiène à terminaison hydroxy et du polyazoture de glycidyle — Simulations et expériences

H. Abou-Rachid  
X. Lafleur-Lambert  
L.-S. Lussier  
M. Jaidann  
N. Gagnon  
RDDC Valcartier

J. Brisson  
Université Laval, Québec

## **R & D pour la défense Canada-Valcartier**

Rapport technique

DRDC Valcartier TR 2007-615

Septembre 2008

Auteure

Hakima Abou-Rachid

Approuvé par

M. Pierre Lessard  
chef de Section, Matériaux Énergétiques

Publication approuvée par

Christian Carrier  
scientifique en chef

© Sa majesté la reine, représentée par le ministre de la Défense nationale, 2008

© Her Majesty the Queen as represented by the Minister of National Defence, 2008

## Abstract

High performance propellants and explosives are based on the binding of energetic crystalline solids within a cured elastomeric polymer matrix in order to impart acceptable insensitivity and good mechanical properties to the material. Most plastic-bonded explosives (PBX) used are based on the inert rubbery hydroxyl-terminated polybutadiene polymer (HTPB). The total energetic density of PBXs may then be enhanced by replacing this inert polymer by an energetic one. Mechanical properties of the material should be remained acceptable with the use of an appropriate plasticizer. The glass transition temperature named  $T_g$  of a polymer blend is a representative data and an useful measurement which allows to assess how the polymer "rubbery" is, and as well how the material sensitivity is. This  $T_g$  property was predicted by computer modelling, and was also measured experimentally for inert HTPB and energetic GAP polymers.

## Résumé

On formule les propergols et les explosifs de haute performance en incorporant des substances énergétiques cristallines dans une matrice de polymère élastomériques afin de leur impartir une insensibilité et des propriétés mécaniques acceptables. La plupart des explosifs plastiques contiennent du polybutadiène, un élastomère inerte. Or, la densité énergétique totale de ces matériaux explosifs à liant plastique pourrait être accrue en substituant le polyazoture de glycidyle, une substance énergétique, au polybutadiène à terminaison hydroxy inerte. Toutefois, on devrait employer des plastifiants appropriés pour conserver les propriétés mécaniques du matériau. La température de transition vitreuse,  $T_g$ , est un paramètre important permettant d'évaluer les propriétés élastomériques du matériau et, ainsi, son insensibilité. Nous avons calculé les  $T_g$  du polybutadiène à terminaison hydroxy et du polyazoture de glycidyle par modélisation et les avons mesuré en laboratoire.

Intentionnellement en blanc.



## Executive summary

The search of new energetic materials more powerful, less sensitive or more benign for the environment is a very active field of research. Indeed, the army of tomorrow will have to face challenges which will require of energetic materials (EM) fulfilling specific constraints. For example, the increase in the range of a weapon will ask for the discovery of more powerful EM with higher performance in term of delivered energy. Moreover, these new ingredients will have to meet increasingly strict standards of vulnerability without forgetting, that to ensure sustainable training of the troops, these new molecules will have to be non toxic and without effect on the environment.

Such challenges will be difficult to meet since the requests seem sometimes contradictory. For instance, we ask for more performance as well as less sensitivity. To face such challenges it is thus imperative to develop tools which will facilitate our task and will allow us to make a selection among several candidates. Indeed, the processing of new energetic materials is an expensive task which takes time and moreover, generates an impressive quantity of waste which will have to be eliminated while respecting increasingly strict and expensive environmental standards. Furthermore, all these efforts could be useless if the processed products do not meet the expected characteristics.

It would be thus interesting to be able to evaluate *a priori* certain properties of an EM. It is particularly pertinent if one could predict some mechanical properties of binder-plasticizer blend. Such a property is the glass transition temperature. In fact, this property is closely related to the range of temperature an energetic composition, such as a rocket motor or a plastic bonded explosive, would keep proper mechanical properties. Such as a the prior to evaluation of the glass transition temperature would avoid spending time and money on useless products and allow us to select only the most promising materials

This work precisely describes the efforts carried out with the RDDC Valcartier by using computational chemistry in order to predict the glass transition temperature for two very popular and used binders: hydroxyl terminated polybutadiene and the polyglycidylazide.

This innovating work opens the door for the molecular simulation which will be a new tool for defense science and which will prove surely more useful in the future to meet the needs of the army of tomorrow in fields as varied as the fire power, the vulnerability and the safety of munitions.

Abou-Rachid, H., Lafleur-Lambert, X. Lussier, L.-S., Mounir Jaidann, Gagnon, N. and Brisson, J. 2008. Effet des plastifiants sur la température de transition vitreuse,  $T_g$ , du butadiène à terminaison hydroxy et du polyazoture de glycidyle — Simulations et expériences. TR 2007-615 RDDC Valcartier.

## Sommaire

La mise au point de nouveaux matériaux énergétiques plus puissants, moins sensibles et moins nocifs pour l'environnement est un domaine de recherches très actif. En effet, l'armée de demain sera confrontée à des défis qui exigeront des matériaux énergétiques satisfaisant à des contraintes précises. Par exemple, l'allongement de la portée d'une arme commande la découverte de matériaux énergétiques à la fois plus puissants et libérant plus d'énergie. En outre, ces nouveaux matériaux devront satisfaire à des normes de vulnérabilité toujours plus strictes. Qui plus est, pour assurer un entraînement soutenu de nos troupes, ces nouvelles molécules devront être non toxiques et être sans danger pour l'environnement.

De tels défis sont difficiles à relever, car ces exigences semblent parfois contradictoires. Par exemple, on souhaite une plus grande performance tout en désirant une sensibilité moindre. Pour répondre à ce défi, on devra créer des outils qui allégeront le travail du concepteur et lui permettront de choisir parmi plusieurs candidats. En plus d'être coûteuse et fastidieuse, la conception de nouveaux matériaux énergétiques produit une grande quantité de déchets qui devront être éliminés en respectant des normes environnementales de plus en plus strictes et onéreuses. De surcroît, ces efforts pourraient s'avérer inutiles si l'on constatait que les produits manufacturés ne possédaient pas les caractéristiques souhaitées ou prévues.

Il serait donc utile de pouvoir évaluer *a priori* certaines propriétés des matériaux énergétiques, notamment les propriétés mécaniques des mélanges liant-plastifiant et, en particulier, la température de transition vitreuse :  $T_g$ . Cette dernière permet de prédire la gamme de température dans laquelle un matériau énergétique — un propergol ou un explosif plastique — conservera des propriétés mécaniques acceptables. Prédire la température de la transition vitreuse permettrait une sélection préalable des produits les plus prometteurs et éviterait les pertes de temps et d'argent découlant de travaux sur des substances inadéquates.

Ce travail décrit justement les efforts effectués au RDDC Valcartier en utilisant la chimie computationnelle afin d'obtenir *a priori*, les températures de transition vitreuses pour deux liants extrêmement « populaires » pour la formulation de compositions énergétiques soit le polybutadiène à terminaison hydroxyle et le polyazoture de glycidyle.

Ces travaux innovateurs ouvrent la porte à la simulation moléculaire — un nouvel outil pour les sciences de la défense. Nous croyons que cet outil sera des plus utiles et pourra satisfaire les besoins de l'armée de demain dans des domaines aussi variés que la puissance de feu, la vulnérabilité et la sécurité des munitions.

Abou-Rachid, H., Lafleur-Lambert, X. Lussier, L.-S., Mounir Jaidann, Gagnon, N. et Brisson, J. 2008. Effet des plastifiants sur la température de transition vitreuse,  $T_g$ , du butadiène à terminaison hydroxy et du polyazoture de glycidyle — Simulations et expériences. TR 2007-615 RDDC Valcartier.



## Table des matières

Abstract.....	i
Résumé .....	i
Executive summary .....	iii
Sommaire.....	iv
Table des matières .....	v
Liste des figures.....	vii
Liste des tableaux .....	vii
Liste des annexes .....	vii
Remerciements .....	viii
1. Introduction .....	1
2. Méthodologie.....	3
2.1 Champ de forces et énergie minimum .....	3
2.2 Dynamique moléculaire atomistique .....	4
2.3 Simulation d'un système amorphe pur ou d'un mélange .....	5
2.4 Détermination de $T_g$ par la dynamique moléculaire .....	6
2.5 Procédures de calcul de modélisation.....	7
2.6 Mesures expérimentales .....	11
3. Résultats et discussions .....	12
3.1 Détermination expérimentale de la transition vitreuse, et méthodes de prédiction à partir de la température des composés purs.....	12
3.2 Simulation des phases amorphes par la dynamique moléculaire.....	16
4. Conclusions .....	27
Références .....	28

Annexe 1 : Équations du champ de force COMPASS (Materials Studio).....	31
Annexe 2: Protocoles d'utilisation de Materials Studio ( Version 3.2).....	33
Liste symboles/abrév./acronymes/sigles.....	47
Liste de distribution.....	48

## Liste des figures

<b>Figure 1.</b> Les composés modélisés .....	2
<b>Figure 2.</b> Équations du champ de force COMPASS (Materials Studio).....	34
<b>Figure 3.</b> Endothermes des composés purs et des mélanges.....	15
a) HTPB (R45M) pur	
b) Mélange HTPB (R45M) et DOA	
c) GAP pur	
d) GPl pur	
e) Mélange GAP et GAP plastifiant	
<b>Figure 4.</b> Mailles amorphes utilisées dans les calculs de transitions vitreuses .....	20
a) HTPB	
b) Mélange HTPB-DOA	
c) GAP	
d) Gpl	
e)Mélange GAP-Gpl	
<b>Figure 5.</b> Fonction de corrélation de paires intermoléculaires $g(r)$ .....	23
a) Mélange HTPB-DOA	
b) Mélange GAP-Gpl	
<b>Figure 6.</b> Évolution du volume spécifique lors de la dynamique moléculaire effectuée à diverses températures .....	26
a) HTPB pur	
b) HTPB-DOA (polymère et plastifiant)	
c) GAP pur	
d) Gpl pur	
e) Gap-Gpl	

## Liste des tableaux

<b>Tableau 1.</b> Composition des mailles amorphes construites .....	11
<b>Tableau 2.</b> Propriétés des polymères et plastifiants utilisés .....	11
<b>Tableau 3.</b> Comparaisons entre les $T_g$ obtenues expérimentalement, les $T_g$ publiées dans les écrits scientifiques et celles prédites à partir des $T_g$ des composés purs .....	19
<b>Tableau 4.</b> Comparaison entre les $T_g$ simulées par dynamique moléculaire et les $T_g$ expérimentales obtenues par nous, et celles publiées .....	25

## Liste des annexes

<b>Annexe 1.</b> Équations du champ de force COMPASS (Materials Studio) .....	32
<b>Annexe 2.</b> Protocoles d'utilisation de Materials Studio (Version 3.2).....	34

## Remerciements

Nous aimerions remercier Messieurs Patrick Brousseau et Pierre Lessard de leurs précieuses informations entourant les matériaux utilisés dans ce travail ainsi que les données expérimentales qu'ils nous ont fournis pour guider le travail de simulations. Nos remerciements s'adressent aussi aux Messieurs Martin Beaumont, Pierre Cossette de RDDC Valcartier et Stéphane Larose et François Larochelle du centre de bio-informatique de l'université Laval de leur soutien précieux sur le plan informatique, ainsi que les autres membres du centre de bio-informatique.

# 1. Introduction

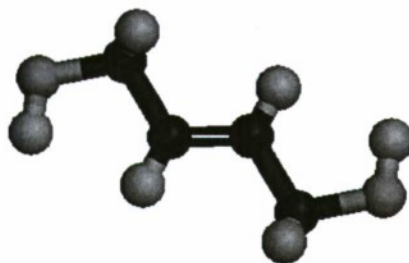
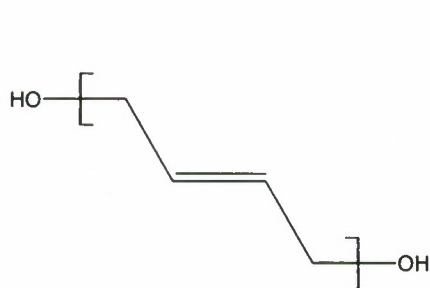
Les prochaines générations d'explosifs à liant plastique devront présenter une plus grande insensibilité et une plus grande densité énergétique tout en conservant une bonne intégrité mécanique.

En recourant à la modélisation atomistique par la dynamique moléculaire de systèmes amorphes on peut prédire les propriétés importantes de ces matériaux, et ce, avant leur synthèse. On peut accélérer le travail de conception de tels explosifs en prédisant, entre autres, l'effet d'un plastifiant sur le polymère de base de la composition. Puisque les propriétés qui nous intéressent dépendent surtout des forces de dispersion intermoléculaire, on peut les modéliser à l'aide de méthodes fondées sur la mécanique moléculaire.

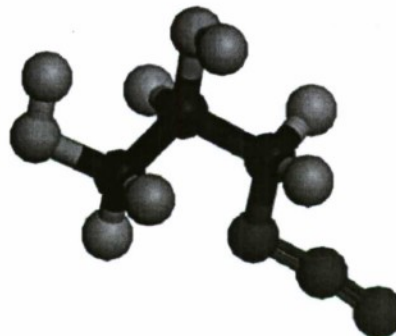
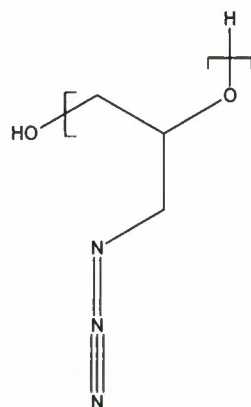
L'un des objectifs de la mise au point de nouveaux explosifs à liant plastique (PBX) est le remplacement du polymère inerte actuellement utilisé, le polybutadiène, par un polymère énergétique comportant des groupements énergétiques, comme le nitrate,  $-\text{ONO}_2$  ou l'azoture,  $-\text{N}_3$ . Toutefois, les propriétés élastomériques de ces polymères énergétiques sont inférieures à celles du polybutadiène, ce qui accroît leur sensibilité. On peut remédier à ce problème en ajoutant une certaine proportion de plastifiant au mélange. On vise une baisse de la valeur de  $T_g$ , car un matériau plus caoutchouteux absorbe mieux les chocs, ce qui diminue les risques de détonation accidentelle. On choisira un plastifiant en tenant compte simultanément de sa miscibilité avec le polymère et de sa capacité à baisser la valeur de la température de transition vitreuse d'un matériau. La miscibilité du polymère liquide et du plastifiant est essentielle à l'intégrité du matériau énergétique. En effet, puisque le mélange de polymère et de plastifiant est liquide avant son « durcissement » (*curing*), il enrobe complètement l'oxydant solide et les cristaux énergétiques, ce qui empêche la formation de vides dans le matériau.

Nous avons modélisé deux polymères, le polybutadiène et le polyazoture de glycidyle (connu plus sous l'acronyme en anglais GAP au lieu de PAG), sous forme pure et dans un mélange 50:50 en masse avec un plastifiant qui leur est respectivement compatible. Dans notre simulation, le polybutadiène est mélangé à adipate de bis(éthyl-2 hexyl) (DOA), et polyazoture de glycidyle à du Gp1, une unité oligomère du GAP. Leur structure chimique est montrée à la figure 1. Nous comparons les  $T_g$  prédites avec les des mesures expérimentales obtenues par analyse calorimétrique différentielle à compensation de puissance (DSC).

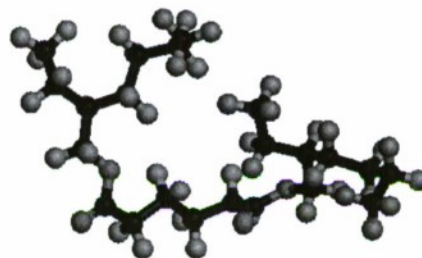
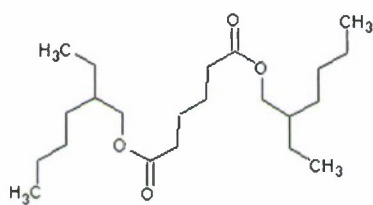




**Polybutadiène à terminaison hydroxy (HTPB)**



**Polyazoture de glycidyle (GAP et GpI)**



**Adipate de bis(éthyl-2 hexyl)**

**Figure 1. Les composés modélisés**

## 2. Méthodologie

### 2.1 Champ de forces et énergie minimum

La modélisation moléculaire atomistique est une excellente méthode de prédiction de différentes propriétés des matériaux, notamment la température de transition vitreuse des polymères. Cette modélisation tient compte de la position des noyaux atomiques et emploie un champ de force, constitué d'une série d'équations de mécanique classique pour estimer les forces agissant sur les noyaux. Un type est assigné à chaque atome auquel sont associés les paramètres nécessaires au calcul de l'énergie par les équations du champ de force. Celui-ci tient partiellement compte de la présence des électrons, d'abord par l'attribution d'une charge à chaque atome en fonction du groupement chimique auquel il appartient, mais aussi en fonction du type d'atome. Souvent, plus de vingt types d'atomes de carbones sont ainsi présents, ce qui permet de distinguer les atomes de carbone  $sp_3$ ,  $sp_2$  ou  $sp$ , appartenant à des groupements aliphatiques ou liés à des atomes d'oxygène, de soufre, d'azote, etc. Par exemple, un atome de carbone spécifique sera attribué à un groupement amide, un autre pour les  $CH_2$  d'un cycle aromatique, etc.

Nous avons utilisé le champ de force COMPASS, offert dans le logiciel Materials Studio 4.0 de Accelrys Inc., puisqu'il a été spécifiquement conçu pour la modélisation moléculaire de matériaux à l'état solide [1]. D'ailleurs, d'autres auteurs ont utilisé ce même champ de force pour calculer des propriétés, dont la température de transition vitreuse, à pression, volume et température constants de polyphosphazènes [2], de la polyisoprène [3] et du polysilanes [4].

Ce champ de force dit de deuxième génération a été paramétrisé à partir de données expérimentales *et* de résultats de calculs *ab initio* sur une grande variété de molécules contenant des ions H, C, N, O, S, P, halogènes et certains cations divalents. Il a été élaboré à partir du champ de force PCFF, lui-même issu du champ CFF91. Chacun de ces champs de force contient les mêmes équations de bases, reproduites à la figure 2, mais ils diffèrent par leur paramétrisation. Les équations des divers termes du champ de force sont données à l'annexe 2.

Une fois une molécule créée à l'écran, rien ne garantit évidemment que son énergie est minimale. On doit donc utiliser des méthodes de minimisation classiques pour découvrir le véritable minimum de la fonction d'énergie. Puisque l'on ne dispose d'aucune méthode permettant de trouver le minimum absolu de fonctions aussi complexes, on se tourne vers les méthodes mathématiques itératives conduisant au minimum local. Afin de maximiser l'efficacité des calculs, on détermine l'énergie minimale d'une molécule par une série de méthodes sophistiquées. L'option *Smart Minimiser* du logiciel *Materials Studio* effectue automatiquement le choix de la meilleure séquence de méthodes.

Puisque la molécule modélisée est normalement isolée dans le vide à 0 K, l'énergie minimale calculée n'est pas représentative de la réalité, donc les résultats de l'approche utilisée demeurent qualitatifs.

## 2.2 Dynamique moléculaire atomistique

Les méthodes de dynamique moléculaire ont été proposées pour simuler les mouvements de la molécule à une température donnée. Dans ces méthodes, on attribue arbitrairement une vitesse initiale à chaque atome. On utilise ensuite les équations classiques de Newton pour simuler le mouvement subséquent des atomes sur la surface d'énergie potentielle, définie par le champ de force.

Le calcul essentiel de ces simulations est la résolution de l'équation de mouvement de Newton :

$$\mathbf{F}_i(t) = m_i \mathbf{a}_i(t) \quad (1)$$

Où  $\mathbf{F}_i$  est la force exercée sur l'atome  $i$ ,  $m_i$  sa masse et  $\mathbf{a}_i$  l'accélération qu'il subit. La force peut être obtenue par la dérivée de l'énergie potentielle, telle que définie par le champ de force, par rapport aux coordonnées  $\mathbf{r}_i$  de l'atome.

$$\frac{\partial V}{\partial \mathbf{r}_i} = m_i \frac{\partial^2 \mathbf{r}_i}{\partial t^2} \quad (2)$$

D'un point de vue mathématique, la principale difficulté de ces méthodes est l'impossibilité de calculer exactement la dérivée, étant donné la complexité de l'équation de l'énergie. On résout habituellement ce problème, en utilisant l'équation de Verlet qui calcule la position et la vitesse des atomes à un temps  $t + \Delta t$ , à partir de leur valeur au temps  $t$ . On doit toutefois supposer que la vitesse reste constante durant l'intervalle  $\Delta t$ , ce qui impose un intervalle très court, de l'ordre de la femtoseconde.

Il est possible de fixer certaines variables lors des analyses et, ainsi, créer des ensembles thermodynamiques distincts. Le plus courant est l'ensemble NVE, pour lequel le nombre d'atomes  $N$ , le volume  $V$  et l'énergie  $E$  sont maintenus constants. C'est la méthode la plus rapide mathématiquement, mais la moins utile pour la simulation des systèmes réels. L'ensemble NVT, dans lequel le nombre d'atomes, le volume et la température sont tenus constants, — aussi appelé ensemble canonique — exige une équation supplémentaire servant à maintenir constante la température (qui dépend de la vitesse des atomes).

L'ensemble NPT est parfois utilisé pour modéliser un système condensé, où le nombre d'atomes, la pression et la température sont tenus constants. Le volume du système varie, ce qui permet de changer la pression sur le système. Le contrôle de la pression nécessite des approches mathématiques spéciales, dont les deux principales sont dues à Berendsen [5] Andersen [6].



## 2.3 Simulation d'un système amorphe pur ou d'un mélange

On simule la phase amorphe à l'aide de la méthode de Theodorou [7] qui, le premier, a proposé qu'on puisse modéliser une telle phase à partir d'une maille — le plus souvent cubique — contenant des chaînes disposées aléatoirement et à laquelle on impose des conditions aux limites périodiques. À chaque atome sortant de la maille correspond un atome-image qui y pénétrera par le côté opposé. On reproduit ainsi l'idée, imitée de la phase cristalline, qu'une maille élémentaire (la maille cristallographique) puisse, en étant répétée à l'infini, reproduire un matériau. Toutefois, dans le cas de la phase amorphe, la maille doit être suffisamment grande pour reproduire le phénomène souhaité, or la dimension de cette « taille suffisante » fait encore l'objet de débats relativement aux temps des calculs de simulation nécessaire pour atteindre le seuil de convergence de l'énergie minimale. Quel que soit le cas, on introduit une symétrie artificielle, que l'on compense, notamment, en s'assurant que la demi-hauteur de l'arête de la maille est supérieure à la grandeur du phénomène que l'on veut reproduire. À cause des grandes économies le temps de calcul qu'elle permet, elle est la méthode préférée de la simulation des phases amorphes. Il importe cependant d'assigner la maille modélisée une dimension telle que les effets de répétition se manifestent dans un autre ordre de grandeur que celui du phénomène que l'on désire calculer.

La construction de la maille de simulation de la phase amorphe se fait donc en deux étapes : la création de la maille et la relaxation des chaînes. Afin de représenter adéquatement la distribution des conformations des chaînes, Theodorou et coll. [7] ont proposé d'ajouter les monomères une liaison chimique à la fois, sur une ou plusieurs chaînes en croissance dans la maille, en fixant la conformation pour laquelle respecte simultanément une probabilité fonction de la théorie des états rotationnels de Flory (ou RIS, représentative de l'énergie interne de la chaîne), des contacts entre la chaîne en croissance, des atomes-images et, finalement, de l'énergie inter-chaîne. Cependant, cette croissance provoque parfois des recouvrements importants d'atomes lors de la création d'un système à partir d'une longue chaîne polymère.

La méthode de Theodorou construit les chaînes dans une maille, aléatoirement (Monte Carlo), segment par segment. Meirovitch [8] a proposé que l'on tienne compte, non seulement de l'énergie d'un atome ou groupe d'atomes ajouté lors de la croissance de la chaîne, mais aussi de l'énergie de quelques groupes additionnels, ce qui évite les situations menant à des culs-de-sac énergétiques, c'est-à-dire à des solutions d'énergie anormalement élevée. Meirovitch a montré que sa méthode permettait d'estimer la fonction de partition d'un système amorphe. Le module *Amorphous Cell* du logiciel *Materials Studio* incorpore des éléments de ces deux méthodes.

Ces méthodes se prêtent aussi à la fabrication de modèles amorphes de mélanges. Dans tous les cas, on obtient un système plus réaliste en recourant à la dynamique moléculaire pour relaxer les conformations de hautes énergies. On peut également réajuster la densité lors de cette étape.

Lors des expériences de dynamique moléculaire, l'ensemble adiabatique NVE n'est utile que dans de rares cas, par exemple si l'on souhaite explorer la surface d'énergie constante de l'espace conformationnel du système. Cet ensemble ne permet cependant pas d'équilibrer un système, car il n'y a pas d'échange d'énergie avec l'extérieur et, ainsi, on ne peut pas obtenir une densité spécifique correspondant à une température donnée. L'ensemble NVT permet d'obtenir l'équilibre énergétique d'un système, mais pas sa relaxation complète, car le volume est gardé constant (donc sa densité). Il est utile lorsqu'on souhaite maintenir la densité à une valeur donnée. L'ensemble NPT est le plus fréquemment utilisé pour les simulations : il permet effectivement à un système ayant une température donnée d'atteindre la densité d'équilibre, tout en conservant  $T$  fixe durant toute la simulation. Toutefois, on se souviendra que la densité varie brusquement lors de transition, y compris la transition vitreuse dont nous voulons estimer la température pour différents mélanges, avant la synthèse en laboratoire des meilleurs candidats pour certaines applications.

## 2.4 Détermination de $T_g$ par la dynamique moléculaire

Les transitions thermodynamiques imposent des modifications à diverses propriétés, notamment la température de fusion — une transition du premier ordre. La transition vitreuse est assimilée à une transition du second ordre. On a proposé de nombreux modèles pour expliquer la température de transition vitreuse. Dans certains, la transition vitreuse est présentée comme un phénomène thermodynamique [9]; dans d'autres comme un processus cinétique [10]. Le modèle du volume libre [11], combine adroitement les composantes thermodynamiques et cinétiques de cette transition, mais une discontinuité des propriétés d'état en fonction de la température pourrait apparaître. L'effet cinétique est clairement établi et superposé à une telle discontinuité [12].

Rigby et Roe ont démontré que les modèles du polyéthylène obtenus par modélisation moléculaire présentaient une telle discontinuité pour le volume spécifique et les coefficients de diffusion [13], ainsi que pour la distribution du volume libre [14]. Par la suite, plusieurs chercheurs ont démontré que ces discontinuités apparaissaient également chez d'autres polymères [15-17]. Boyd a publié une synthèse de la littérature sur ces questions [18]. Ces conclusions ont été contestées, puisque la vitesse de refroidissement, dans les expériences de modélisation, est nettement inférieure au temps de relaxation, qui est de l'ordre de  $10^{-6}$  s. Dans ce contexte, il est clair que l'état d'équilibre ne peut être atteint et que les propriétés calculées ne peuvent représenter celles qui existent à l'équilibre [19]. D'une part, en dépit ces critiques, au fur et à mesure des travaux, il apparaît que la modélisation moléculaire simule suffisamment bien les mouvements responsables ou résultants de l'augmentation du volume libre à la  $T_g$ , pour croire que les résultats de ces calculs sont une bonne estimation de la réalité. D'autre part, tous s'accordent sur le fait qu'il existe inévitablement un écart variable entre la température de transition vitreuse réelle et le calcul de celle-ci. D'autres auteurs ont appliqué cette technique de modélisation à des mélanges [20] et, récemment, à la prédiction de la  $T_g$  d'un polymère en présence de plastifiant [21].

Plusieurs conditions peuvent modifier la température de transition vitreuse. Toutefois, les systèmes liquides et solides ne sont affectés que par des pressions de l'ordre du gigapascal GPa, or la pression atmosphérique normale se situe autour de 0,0001 GPa. C'est pourquoi,



nous avons attribué une pression externe de 0 GPa à l'ensemble NPT, qui pourrait être considérée comme une approximation acceptable des conditions normales [1] puisque les faibles variations de pression qui y prévalent n'affecteront pas les résultats. Le temps de simulation influence la valeur de la  $T_g$ , mais on a montré que l'effet de cette variable était minime [2]. La valeur de  $T_g$  obtenue dépend surtout de l'équilibre du modèle de départ : un modèle mal équilibré, ou une maille trop petite donneront des valeurs qui divergent davantage des valeurs expérimentales. Fried et Ren ont démontré que les valeurs d'expansion thermiques étaient très sensibles à la taille de la maille, et que la  $T_g$  des polysilanes était surestimée d'environ 15 K lorsque la maille était trop petite. Ils ont proposé que des mailles d'environ 35 à 40 devraient permettre d'obtenir des valeurs de  $T_g$  fiables. Lors de la construction des systèmes, on doit donc s'assurer que la taille des modèles soit égale à cette valeur ou la dépasse.

Pour effectuer les calculs de transition vitreuse par modélisation moléculaire, on doit d'abord effectuer un second équilibrage de 100 à 150 ps, à 100 K au-dessus de la valeur approximative de  $T_g$ , avec les mêmes options que précédemment. La température sera diminuée par pas de 10 K, toujours en NPT, et on rééquilibrera chaque température durant 150 ps. La densité du système sera alors obtenue par la moyenne sur les 50 dernières picosecondes de la simulation. On pourra alors tracer une courbe de volume spécifique en fonction de la température.

## 2.5 Procédures de calcul de modélisation

Tous les calculs ont été effectués avec le logiciel *Materials Studio* de *Accelrys Inc.*, installé sur un ordinateur SGI Altix 3000 du Centre de calcul bio-informatique de l'Université Laval. Le champ de force COMPASS a été utilisé dans tous les calculs.

### 2.5.1. Création des chaînes polymères

On doit définir l'unité de répétition (*Build : Build Polymers : Repeat Unit*), si elle n'est pas déjà précisée dans le logiciel. (Voir le protocole des calculs à l'annexe 2.) On doit définir les des atomes de tête (*head atom*) et de queue (*tail atom*) de l'unité de répétition, qui représentent les points de liaisons des monomères pour assembler le futur polymère. Ces atomes terminaux doivent être des hydrogènes. Lors de la polymérisation, ils sont retirés pour faire place à une liaison avec le monomère suivant.

Le polymère est ensuite construit par polymérisation (*Build : Build Polymers : Homopolymer*) en spécifiant l'unité de répétition (*Unit : Current Project*) et le nombre d'unités de répétition. Si on désire placer un atome autre que l'hydrogène, on doit spécifier la tacticité et les groupements initiateur et terminal de la chaîne. On peut aussi fixer l'angle de torsion de la liaison créée entre les monomères. Il n'est pas recommandé de spécifier un angle de torsion autre que 180°, dans le cas des polymères possédant des groupes latéraux, on risque de produire une molécule dont l'énergie est anormalement élevée. Chaque structure sera minimisée à son tour, ce qui la placera dans une conformation stable.

Une fois le copolymère ou un homopolymère construit, avec une tacticité donnée, on passe à l'étape d'assemblage des copolymères (*Build : Build Polymers : Random Copolymer*), en spécifiant les unités de répétition (qui peuvent être les unités S et R dans le cas de variations de tacticité) et en leur assignant les probabilités désirées.

Une fois le polymère créé, on le soumet à une minimisation (*Discover : Minimizer*) par la méthode *Smart Minimizer* et une convergence *ultrafine*. Cette option permet d'effectuer la minimisation, en employant des méthodes mathématiques de plus en plus précises, et ce, de façon automatisée.

Cette procédure de création et de minimisation du système est répétée à trois reprises, afin de créer au moins trois chaînes optimisées. On ne conserve que l'essai ayant donné l'énergie la plus basse. Ceci permet de garder seulement les conformations du système ayant convergé vers un minimum local d'énergie et d'éliminer les autres. Une telle approche permettrait d'avoir des conformations plus représentatives de la physique des systèmes réels.

Des chaînes de polybutadiène à radical hydroxy ont été construites par l'addition aléatoire de 60 % d'unités trans-1,4, 20% d'unités cis-1,4 et 20% d'unités vinyl-1,2. Le nombre d'unités de monomères, ainsi que la masse des molécules construites sont indiqués au tableau 1. Une fois la chaîne créée, on la soumet à une minimisation (*Discover : Minimizer*) avec la méthode *Smart Minimizer* à un niveau de convergence *ultra-fine*. Trois chaînes ont ainsi été créées et minimisées.

## 2.5.2 Procédure de création de modèles de la phase amorphe

Pour créer un modèle de phase amorphe, on doit d'abord choisir une chaîne polymère dans une conformation de basse énergie qui servira à la création de la cellule amorphe (*Amorphous Cell : Construction*). On spécifie le nombre de molécules pour obtenir des cellules amorphes contenant au moins 1000 atomes environ, puisque le champ de force *COMPASS* est étalonné pour des systèmes de cette taille. On doit également créer au moins trois modèles différents (ou trois configurations) des phases amorphes — idéalement 9 ou 10 — pour s'assurer d'avoir un système dont l'énergie serait anormalement élevée. (Une conséquence de l'algorithme de construction aléatoire de cellules amorphes). On minimise l'énergie de chacun des modèles construits, et on choisit ensuite le système de plus basse énergie pour la relaxation par dynamique moléculaire. Normalement, si elle est connue, on fournit au programme pour la construction, la masse volumique déterminée expérimentalement. S'il s'agit d'un mélange, on utilisera la moyenne pondérée des masses volumiques de chaque substance. Si l'on ne connaît pas la masse volumique de la substance, on peut utiliser la valeur par défaut de 1 g/cm<sup>3</sup>. Après la construction, on procédera à une simulation par dynamique moléculaire, dans le sous-ensemble NPT, pour laisser le volume converger vers sa valeur d'équilibre. Habituellement, cette valeur reproduit assez bien les données expérimentales lorsque l'on utilise un champ de force approprié pour la matière condensée, ce qui est le cas du champ de force *COMPASS* [1].

Une fois les modèles créés, on doit s'assurer que les molécules sont bien relaxées. On suivra donc l'évolution l'énergie du système et de son volume, jusqu'à ce que la masse volumique et

l'énergie potentielle restent, en moyenne, constantes durant le calcul de la dynamique moléculaire dans l'ensemble NPT.

La température est maintenue constante par la méthode d'Anderson, et la pression par la méthode de Berendsen. Puisque nous simulons un système infini, avec conditions des limites périodiques, il est nécessaire d'établir une distance pour les calculs. Nous utilisons généralement les options par défaut du logiciel, donc une distance limite de 9,5 Å pour les interactions non liées de type van der Waals, après laquelle nous appliquons une fonction *spline* dégressive d'une largeur de 0,5 Å sur le 1,0 Å suivant. Le calcul des interactions électrostatiques, qui se font sentir à plus longue distance, est fait par sommation d'Ewald (dans l'espace réciproque, par transformée de Fourier), avec une précision de  $10^{-2}$  et une largeur de mise à jour de 1,00. Cette méthode permet d'évaluer avec une grande précision la valeur qu'aurait un système non fini. Toutefois, l'utilisation de la méthode d'Ewald fait exploser le temps de calcul aussi, pour de plus gros systèmes, il est parfois nécessaire de procéder une approximation type employée pour les énergies de Van der Waals. L'intégration se fait selon l'algorithme de Verlet, avec un pas d'une femtoseconde.

Le protocole de création de la maille amorphe est présenté en annexe. On peut ajuster les paramètres suivants :

- *Maximum lookahead bonds* (nombre maximum de liaisons considérées lors de l'établissement de la conformation d'un monomère ajouté) : La valeur par défaut est 1, ce qui correspond à la méthode classique de Theodorou et Suter. On l'augmente jusqu'à 6, si l'on suit la méthode de Meirovitch.
- *Maximum lookahead configurations* (nombre maximum de conformations considérées lors de l'ajout d'un monomère) : Par défaut, cette valeur est de 48, mais elle peut varier de 1 à 128. Elle correspond au nombre de conformations que le logiciel peut essayer, chaque fois qu'il additionne un monomère, avant ne plus pouvoir en ajouter.
- *Number of bonds to be added per step* (nombre de liaisons à ajouter à chaque étape) : Il permet de spécifier le nombre d'étapes à effectuées lors de la construction. On ajoute, par défaut, une liaison chimique à la fois.
- *Number of substates per state* (nombre de sous-états conformationnels) : La valeur par défaut est 1, mais on peut l'accroître jusqu'à 15.
- *Substate width* (largeur de sous-état) : Nombre de degrés de chaque sous-état. Par défaut, 20, mais cette valeur peut varier de 1 à 180.
- *Check for ring catenations* (vérification de la caténation en cycle) Ce paramètre demande au programme de vérifier, lors de l'ajout d'un monomère, si celui-ci est passé au milieu d'un cycle, ce qui conduit à des états d'énergie élevés, improbables dans la nature, mais qu'il sera difficile d'éliminer, par dynamique moléculaire, dans la structure finale.

Nous spécifions le nombre de molécules (ou chaînes de polymères, selon le cas). Il est conseillé de construire les phases amorphes avec une centaine d'atomes environ, puisque le champ de force COMPASS a été étalonné pour des systèmes de cette taille. De plus, des



systèmes trop grands exigent des temps de calcul énormes et la mémoire nécessaire peut dépasser les capacités de l'ordinateur ou du logiciel.

Sur une base de construction arbitraire tenant compte de l'existence de toutes les conformations dans une maille, le polymère polybutadiène est simulé sous la forme d'un mélange de trois unités de répétition différentes : 60% dans la configuration trans-1,4 qui est généralement la configuration la plus stable et probable, 20% dans la configuration cis-1,4 moins stable en général à cause des effets stériques et 20% dans la configuration vinyl-1,2 qui est aussi aussi probable que la cis. Le polybutadiène est alors construit en utilisant la commande : *Build : Build Polymers : Random Copolymer* qui servent à spécifier les trois unités de répétition et en leur assignant les probabilités 0,6 pour la configuration trans, 0,2 pour la cis et 0,2 pour la vinyl. Une fois le polymère créé, on la soumet à un calcul de minimisation avec la commande *Discover : Minimizer* en cochant les options *Smart Minimizer* et le niveau de convergence *Ultra-fine*. Cette procédure de création et de minimisation est répétée trois fois afin de créer au moins trois chaînes optimisées.

Également, il est aussi essentiel de donner une masse volumique initiale au système qu'on désire créer. Généralement, on lui attribuera la masse volumique expérimentale si elle est connue. Si elle était inconnue, on peut utiliser la valeur par défaut de  $1 \text{ g/cm}^3$ . À la fin des calculs, on utilisera la dynamique moléculaire pour donner une valeur plus réaliste à cette masse volumique.

Une fois les mailles construites, il est conseillé de choisir celle de plus basse énergie pour le reste des calculs. Habituellement avec l'ensemble NPT, on effectue une relaxation du système, avec des temps 100 à 150 ps — parfois plus longtemps —, jusqu'à ce que les propriétés moyennes du système (énergie potentielle, énergie externe ou interne, rayon de giration, etc.) ne varient plus de façon appréciable.

### **2.5.3 Procédure d'équilibration du volume à différentes températures**

Une fois la maille construite et équilibrée, des calculs de la dynamique moléculaire sont effectués en utilisant l'ensemble NPT pour les différentes températures. Cet ensemble permet la variation de l'énergie du système et de son volume. Une densité optimale du système peut ainsi être atteinte à chaque température. La pression externe est fixée 0,0 GPa avec l'ensemble NPT, ce qui constitue une simulation acceptable des conditions normales [1]. La température et la pression sont maintenues constantes selon les méthodes d'Anderson et de Berendsen respectivement. À chaque température, la densité de chaque système est calculée à partir de la moyenne sur les 50 dernières picosecondes du calcul de dynamique moléculaire.

**Tableau 1.** Composition des mailles amorphes construites

	HTPB	HTPB-DOA	GAP	GAP-Gp1	Gp1
Molécules de polymère	2	1	1	1	0
Molécules de plastifiant	0	8	0	7	12
Nombre d'unités de monomère par chaîne polymère	53	53/1	50	50/7	7
Nombre total d'atomes dans la maille	1028	1058	603	1205	1032
Fraction massique de plastifiant	0,000	0,514	0,000	0,495	1,000
Fraction molaire de plastifiant	0,000	0,875	0,000	0,857	1,000
Densité expérimentale (g/cm <sup>3</sup> )	0,899	—	1,300	—	1,240
Densité initiale (g/cm <sup>3</sup> )	0,900	0,915	1,300	1,270	1,240
Densité finale (g/cm <sup>3</sup> )	0,893	0,916	1,277	1,288	1,261
Paramètre de maille final (Å)	21,83	21,92	18,62	23,40	22,32

## 2.6 Mesures expérimentales

Nous avons mesuré les températures de transition vitreuses à l'aide d'un calorimètre Q2000 de TA Instruments. Chaque échantillon contenait de 4 à 6 mg de polymère pur ou d'un mélange polymère-plastifiant, dans une cellule standard d'analyse calorimétrique différentielle. Nous avons étalonné l'appareil en utilisant le point de fusion de l'indium comme référence. Chaque mélange a été élaboré juste avant les mesures, en combinant entre 2 et 3 mg de polymère avec une masse égale du plastifiant correspondant. Nous avons effectué les analyses sous atmosphère d'air purifié (50 ml/min) en élevant la température de l'échantillon avec un taux 10 °C/min depuis -120 °C jusqu'à 150 °C. La température de transition vitreuse mesurée correspond au milieu du saut de la capacité calorifique.

**Tableau 2.** Propriétés des polymères et plastifiants utilisés

	HTPB	GAP	Gp1	DOA
Masse (g/mol)	2800	5000	700	371
Polydispersité	—	—	—	1,0
Viscosité (cps)	50	12000	125	—
Fonctionnalité*	2,3	2,7	0	—

\* Nombre de groupements OH terminaux, tel que spécifié par le fabricant.

Le polybutadiène, commercialisé sous le nom de résine Poly Bd® R-45M, a été fabriqué par Sartomer Inc., le GAP (polymère) et le Gp1 (plastifiant) provient de 3M Corp., et le dioctyl adipate est vendu par Canada Colors & Chemicals Ltd.



### 3. Résultats et discussions

#### 3.1 Détermination expérimentale de la transition vitreuse, et méthodes de prédiction à partir de la température des composés purs

Selon Stacer et Husband [22], la valeur de la température de transition vitreuse ( $T_g$ ) constitue un critère de défaillance des polymères du point de leurs mécaniques puisque, sous cette température, le matériau perd rapidement ses propriétés élastomériques. Ainsi, il est important d'évaluer la capacité de prédiction de ce paramètre et les limites de précision de ces prédictions, pour des systèmes comportant des molécules énergétiques.

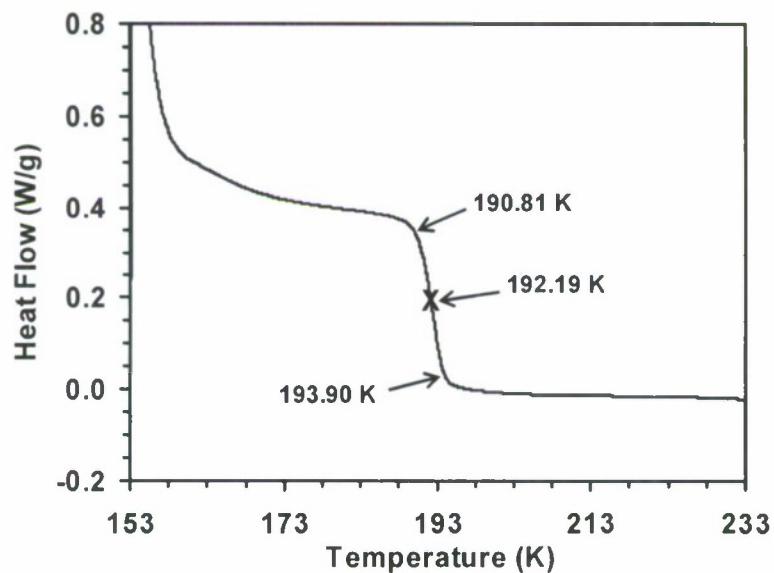
Pour procéder à ces évaluations, nous avons choisi deux matériaux contenant des molécules énergétiques : le mélange polybutadiène-adipate de bis(éthyl-2 hexyl) (HTPB-DOA) et le mélange Polyazoture de glycidyle-monère (GAP-Gp1), plus léger. Nous avons mesuré la température de transition vitreuse de chaque matériau, à l'aide d'un calorimètre analytique à compensation de puissance, dans des conditions bien contrôlées, puisqu'il est bien connu que la température de transition vitreuse varie aussi bien en fonction de la masse moléculaire d'un polymère que la vitesse du balayage d'analyse enthalpique différentielle.

On retrouve dans la figure 3 des thermogrammes typiques des balayages d'analyse enthalpique différentielle. Aucun balayage du DOA n'est présenté, puisque ce composé est fortement cristallin — sa phase amorphe, dans laquelle se produit la transition vitreuse, étant virtuellement absente, aucun changement dans l'absorption de chaleur n'a été observé. Comme on peut le voir sur ces graphiques, l'ajout de DOA au HTPB se traduit par une baisse de la température à laquelle on observe le saut de capacité calorifique, typique du phénomène de transition vitreuse. De plus, on note également que la *largeur* de cette transition — le domaine de température à l'intérieur duquel se produit cette transition — reste plutôt constante. Ces deux observations indiquent la miscibilité du système, du moins à l'échelle de dimensions de domaines de phases séparées pour laquelle la calorimétrie donne une seule transition de largeur constante, qui a été établie comme étant aux alentours de 10-50 nm [23, 24]. Nous avons fait des observations similaires sur le deuxième système : les mélanges GAP-Gp1.

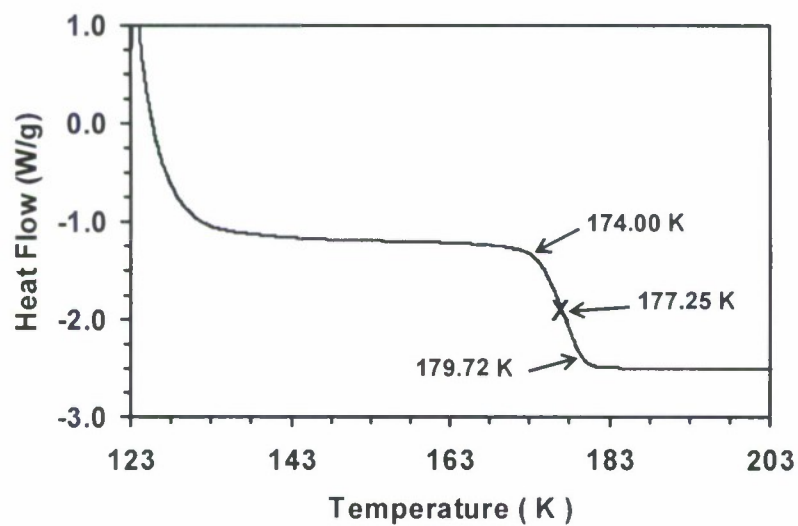
Les températures de transition observées sont énumérées au tableau 3. On remarque des écarts de 5 à 10 °C, par rapport aux données publiées, qui pourraient découler des différences de vitesse de balayage; or, les références n'indiquent pas la vitesse utilisée pour les mesures.

**Figure 3 :** Endothermes des composés purs et des mélanges mesurés à 10°/min par analyse calorimétrique à compensation de puissance  
(Heat Flow : transfert de chaleur)

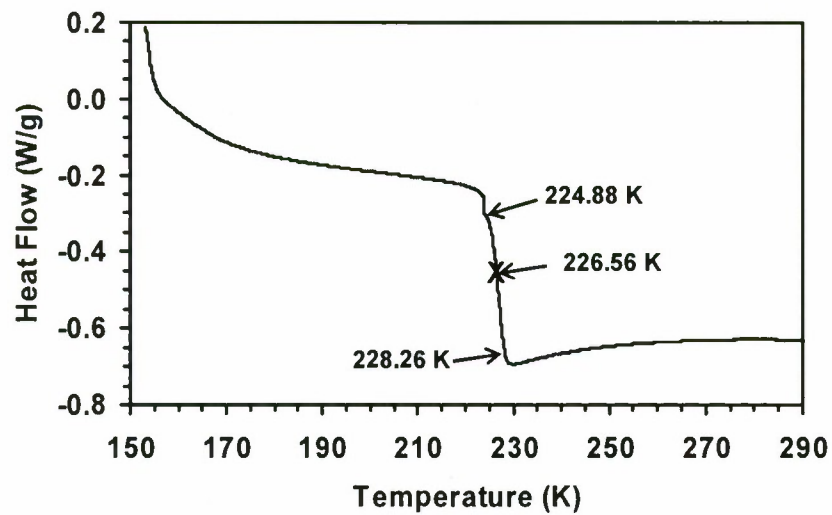
a) HTPB (R45M) pur



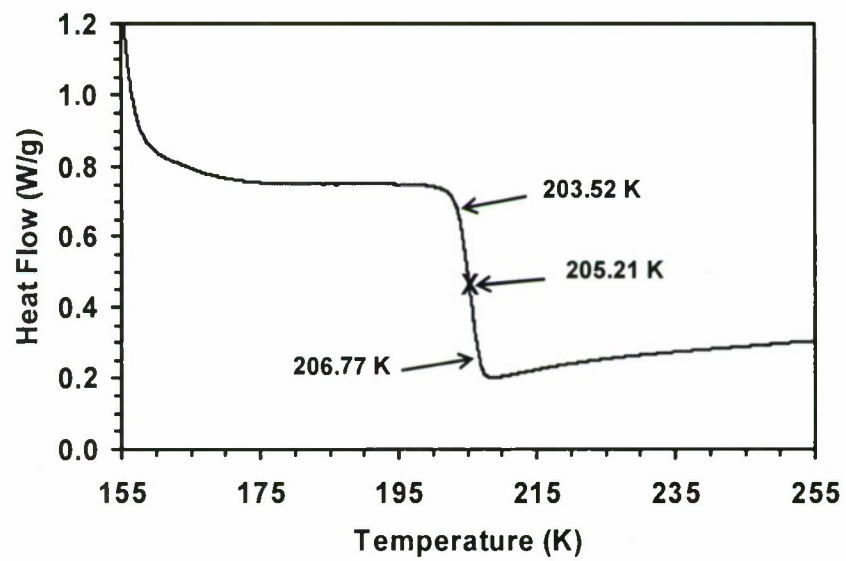
b) Mélange HTPB (R45M) et DOA



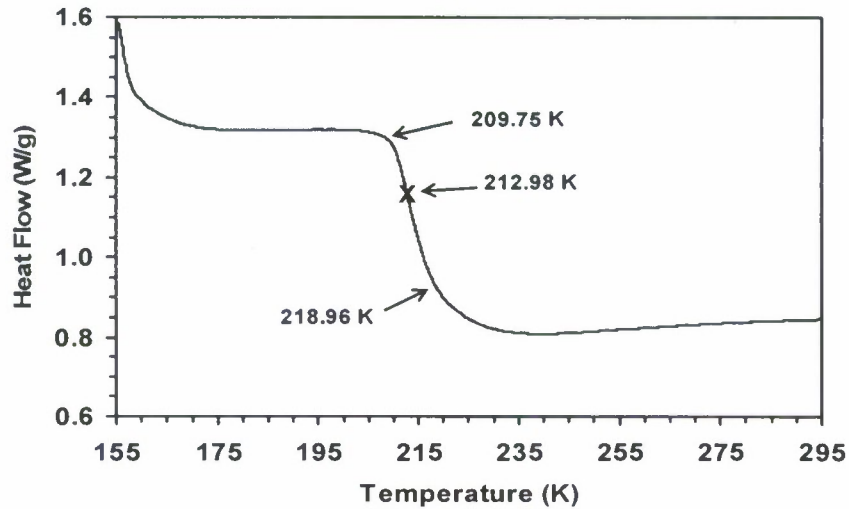
c) GAP pur



d) Gpl pur



e) Mélange GAP et GAP plastifiant



On a proposé plusieurs méthodes pour prédire, la  $T_g$  d'un mélange à partir des températures de transition pour les substances pures. La plus simple est la loi d'additivité :

$$T_g = w_1 T_{g,1} + w_2 T_{g,2} \quad (3)$$

où  $w_i$  est la fraction massique du composé  $i$  et  $T_{g,i}$  sa température de transition vitreuse. Plusieurs autres équations ont été proposées, dont celle de Fox [25],

$$\frac{1}{T_g} = \frac{w_1}{T_{g,1}} + \frac{w_2}{T_{g,2}} \quad (4)$$

qui ne comporte aucun autre paramètre, et celle de Gordon-Taylor,

$$T_g = \frac{w_1 T_{g,1} + k w_2 T_{g,2}}{w_1 + k w_2} \quad (5)$$

qui contient un terme correctif,  $k$ , tenant compte des changements du volume spécifique et des coefficients d'expansion volumique des polymères à la température de transition vitreuse. À cause du nombre accru de paramètre, l'utilisation de cette équation est limitée aux prédictions basées sur les données publiées [26]. On a observé, chez les systèmes présentant des interactions fortes, des écarts importants avec les données expérimentales, ce qui a conduit Kwei et coll. [27] à proposer un terme correctif à l'équation de Gordon-Taylor,

$$T_g = \frac{w_1 T_{g,1} + k w_2 T_{g,2}}{w_1 + k w_2} + q w_1 w_2 \quad (6)$$

dans laquelle  $q$  est un terme ajustable dépendant de la force des interactions entre les deux composants du mélange. Conséquemment, seules la loi d'additivité et l'équation de Fox sont utilisables lorsque les seules données expérimentales connues sur les composants pures sont les températures de transition vitreuses. Les valeurs obtenues pour le seul système dont nous connaissons les températures de transition vitreuses, le GAP-Gp1, montrent un bon accord avec la mesure expérimentale. La loi d'additivité sous-évalue la température de transition vitreuse d'environ 4°, alors que l'équation de Fox la surévalue de 2°. Or, nous évaluons à 5°, la précision de notre mesure de  $T_g$ , en raison de la largeur de la transition, de l'effet de la vitesse de la mesure (effet cinétique), et de la présence possible de contaminants. Les deux systèmes choisis ne sont pas les meilleurs candidats pour éprouver la validité de ces équations, puisque l'ajout du plastifiant modifie peu la température de transition vitreuse du mélange (15° pour le système HTPB-DOA et 14° pour le système GAP-Gp1). Cet effet modeste découle directement du faible écart entre les températures de transition vitreuse des deux composants du mélange (seulement 22° entre le GAP et le Gp1).

Cette méthode rapide et efficace de prédiction oblige cependant de connaître les températures de transition vitreuse des composants du mélange. Or, elles sont parfois inconnues, notamment dans le cas de petites molécules cristallines comme le DOA. En outre, même si les températures de transition vitreuse de deux composés étaient connues, leur miscibilité ne l'est pas toujours. De plus, une prédiction pour un mélange immiscible, faite à partir de ces équations ne serait évidemment pas valide. Finalement, dans certains cas, on pourra désirer prédire l'effet de certaines molécules sur la transition vitreuse, *avant leur synthèse*. Les méthodes de modélisation moléculaire pourront alors être utiles, en dépit des longs temps de calcul.

**Tableau 3.** Comparaisons entre les  $T_g$  obtenues expérimentalement, les  $T_g$  publiées dans les écrits scientifiques et celles prédites à partir des  $T_g$  des composés purs.

Système	$T_g^{exp}$ K (±10)	$T_g^{pub.}$ K	$T_g^{add.}$ K	$T_g^{Fox}$ K
HTPB	192	198 [28]	—	—
HTPB-DOA	177	—	—	—
GAP	227	237 [4]	—	—
GAP-Gp1	213	218 [4]	209	215
Gp1	205	—	—	—

### 3.2 Simulation des phases amorphes par la dynamique moléculaire

La mécanique et la dynamique moléculaire atomistiques permettent de simuler aussi bien une phase amorphe qu'une phase cristalline. En outre, ainsi que nous l'illustrions dans un travail antérieur [29], on peut utiliser ces techniques pour prédire la miscibilité de molécules énergétiques.

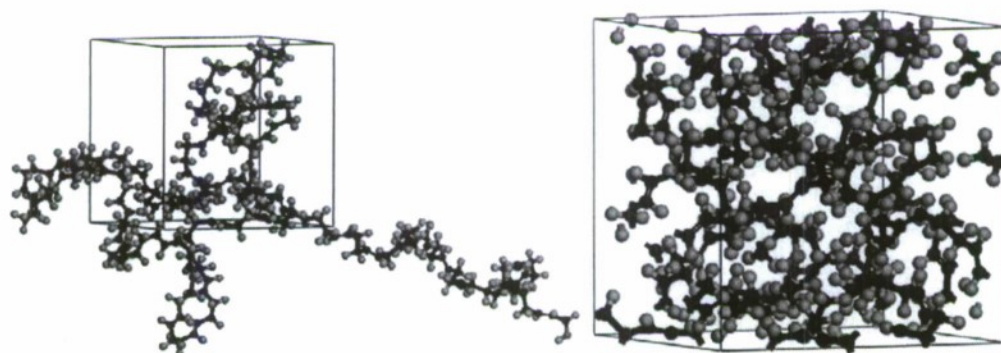
L'utilisation du progiciel *Materials Studio*, et plus précisément de son module *Amorphous Phase*, a permis de créer des modèles raisonnables de la phase amorphe. Un modèle



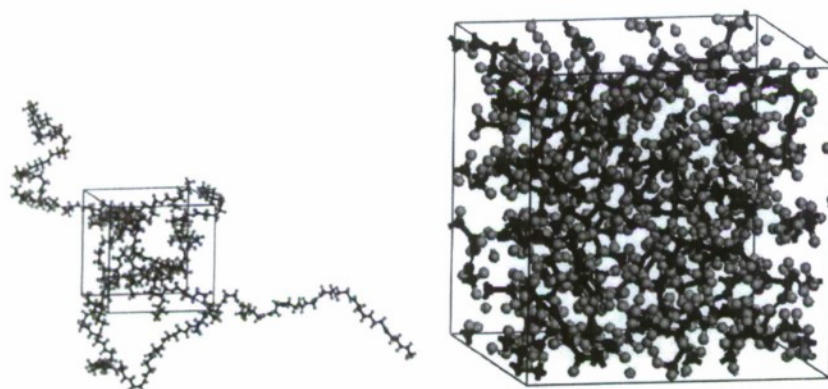
représentatif des mailles créées, le modèle de plus basse énergie, est montré à la figure 4 de deux manières. Dans un premier temps, on peut voir les chaînes polymères et les petites molécules, telles que construites et placées dans la maille, mais on ne voit pas les molécules-images produites lorsque l'on applique les conditions limites périodiques. Les molécules occupent peu de volume dans la maille et la densité trouvée expérimentalement n'est pas reproduite. On peut toutefois visualiser la chaîne ou la molécule, qui adopte, lorsque la masse moléculaire est élevée, une conformation sinueuse, partiellement repliée sur elle-même, ce qui est généralement le cas des chaînes polymères. Dans la seconde représentation du même modèle, on voit les atomes des molécules de départ et ceux des molécules-images qui envahissent l'intérieur de la maille. L'espace est entièrement occupé, on ne voit aucun espace de faible densité. Si, dans le cas des chaînes de forte masse moléculaire, on ne distingue que difficilement les chaînes isolées, avec de petites molécules, les deux représentations sont très similaires, les molécules débordant peu de la maille, en raison de leur faible petitesse par rapport à celle-ci.

**Figure 4.** Mailles amorphes construites et utilisées dans les calculs de  $T_g$ . À gauche, modèle montrant les molécules contenues dans une unité de maille, à droite, la représentation dans des conditions limites périodiques, incluant les molécules et atomes-image.

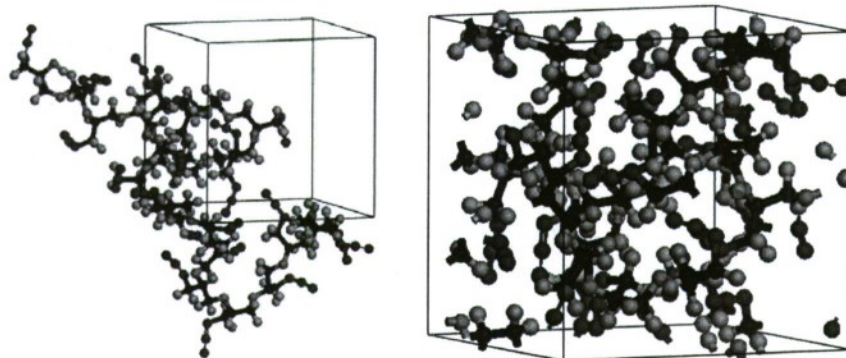
a) HTPB



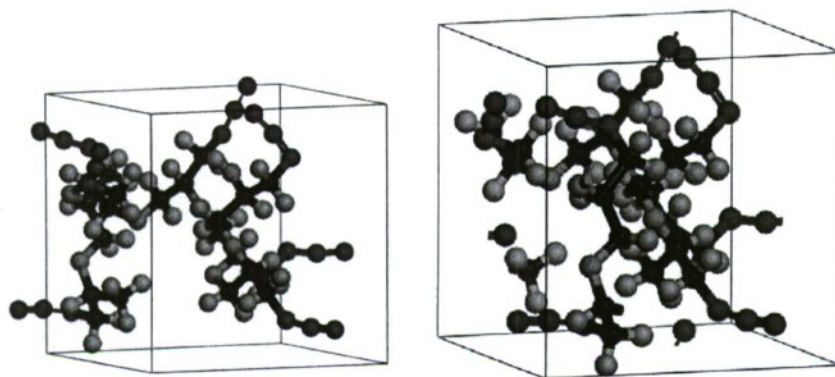
b) Mélange HTPB-DOA



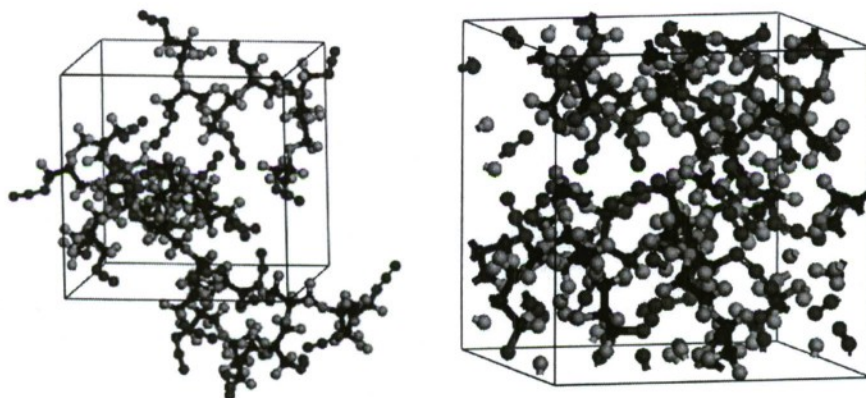
d) GAP



d) Gp1



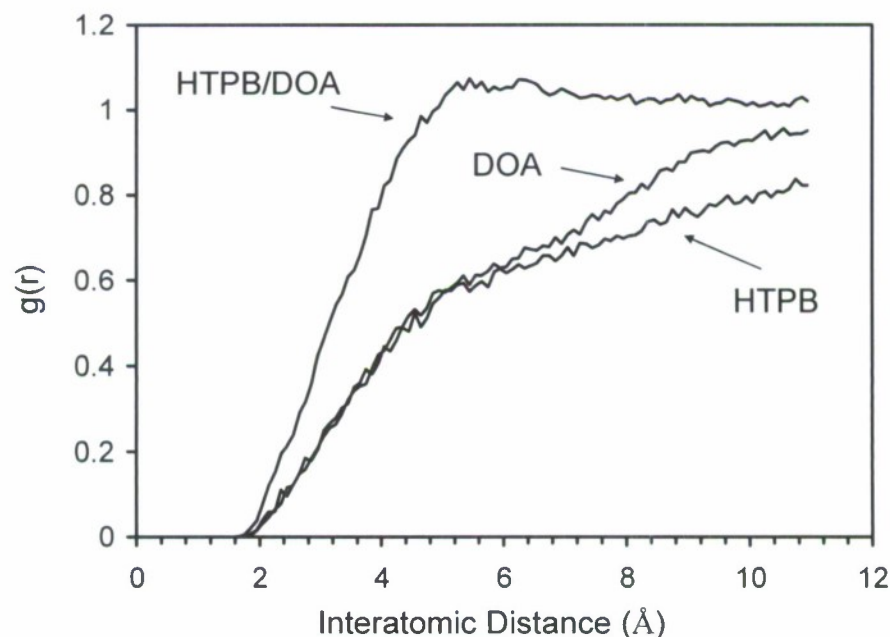
e) Mélange GAP-Gp1



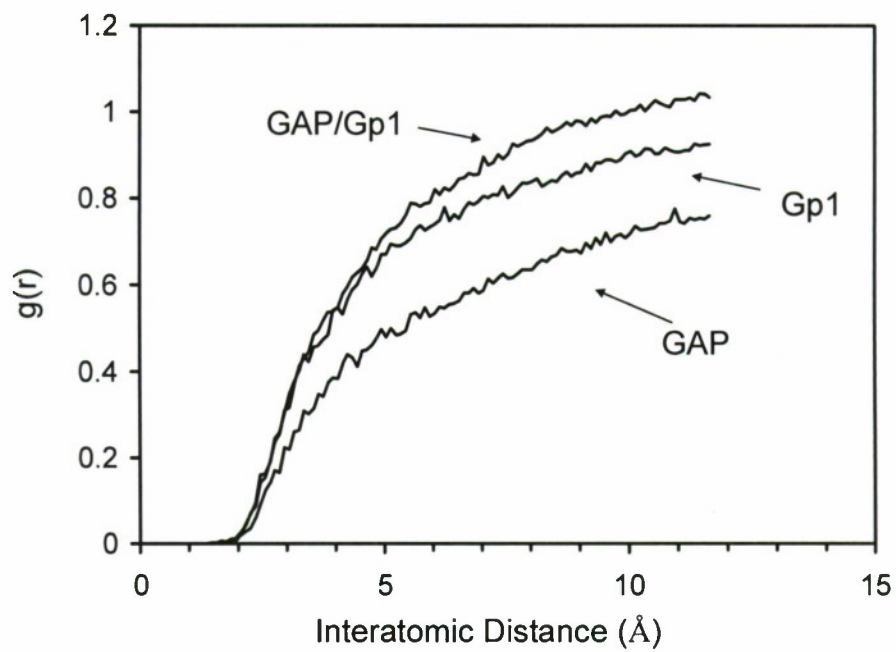
Ces mailles ont ensuite été équilibrées, puis soumises à une hausse de température et, ont fait l'objet des calculs de la dynamique moléculaire, sous ensemble NPT, pour diverses températures. À chaque reprise, les 50 dernières picosecondes de la simulation servent à déterminer le volume que la maille occupera à la température de la simulation. On retrouve à la figure 5 les graphiques des volumes spécifiques en fonction du temps pour les différents systèmes modélisés. Dans chaque cas, les graphiques de corrélation de paires intermoléculaires  $g(r)$  permettent de constater la proximité des divers groupements, puisque c'est la mesure de la distribution des distances interatomiques entre chaînes polymères et polymère-plastifiant. Dans les deux cas, la courbe d'interactions polymère-plastifiant apparaît à des valeurs nettement plus élevées que celle des courbes polymère-polymère et plastifiant-plastifiant, indiquant que les interactions entre deux composantes des mélanges sont importantes, ce qui est un indicatif de mélanges miscibles. Dans le cas de la courbe HTPB-DOA, la présence d'un léger maximum entre 6 et 8 Å peut être associée à l'effet d'un trou de corrélation selon lequel, à certaines distances, les contacts intermoléculaires sont limités en raison d'un effet écran des nuages électroniques qui nuit au rapprochement des atomes. Le maximum observé dépendrait alors de la distance de premiers voisins, qui se situe aux environs de 5 Å, comme on l'a précédemment observé pour le polybutadiène 1,4-cis [20].

**Figure 5:** Fonction de corrélation de paires intermoléculaires  $g(r)$

a) Mélange HTPB-DOA



b) Mélange GAP-Gp1





### 3.3 Détermination des transitions vitreuses des composantes pures et des plastifiants

Le but de notre étude était d'évaluer si, en utilisant la modélisation moléculaire, on pouvait faire des prédictions fiables de la température de transition vitreuse de molécules et mélanges énergétiques.

Nous avons mené notre étude en suivant la méthode proposée par Rigby et Roe [11], tel que discuté dans la section 2.4. Cette méthode est bien établie dans les publications scientifiques. Afin d'accélérer les calculs, nous avons choisi des mailles de faible dimension : entre 18,6 et 23,4 Å, de même, le temps de simulation est resté plutôt court. Les résultats obtenus pour les composés purs et les mélanges sont montrés à la figure 6. Dans tous les cas, chaque point représente une moyenne, sur 50 ps, des valeurs obtenues par dynamique moléculaire à partir du même modèle. Comme le nombre d'atomes contenus dans la maille reste constant, on peut aisément calculer la masse volumique, ou sa valeur inverse, le volume spécifique. C'est cette valeur qui est tracée en ordonnée en fonction de la température. Sur chaque graphique, on peut observer, avant et après la transition à la phase vitreuse, que le volume spécifique varie linéairement avec la température. Toutefois, les points sont plus dispersés après  $T_g$ .

La difficulté principale consiste à décider quels points appartiennent à la droite « avant  $T_g$  » et à celle « après  $T_g$  ». Nous avons utilisé la méthode des moindres carrés, telle que mise en œuvre dans le progiciel *Microsoft Excel*, pour trouver les droites les mieux ajustées aux données de la figure 6. Avant la transition, la droite de régression est continue et les données de simulation en carrés pleins, après la transition la droite est en pointillés et les données en carrés vides.

Le coefficient de corrélation, ainsi que la température où se croisent les deux droites, qui correspond  $T_g$ , sont énumérés au tableau 4. Comme on peut le voir dans ce tableau, le coefficient de corrélation est excellent aux températures sous la transition, dans la phase vitreuse, (il varie de 0,96 à 1,00) et demeure très bon aux températures supérieures à la transition (de 0,88 à 0,98), dans la phase caoutchouteuse. Puisque la densité d'un polymère vitreux varie linéairement en fonction de la température, seulement quelques points sont nécessaires pour d'obtenir une droite avec un fort coefficient de corrélation. En contrepartie, l'état caoutchouteux présente des variations de densités plus grandes. Ces variations sont la principale source d'incertitude sur la valeur calculée de  $T_g$  par dynamique moléculaire,  $T_g^{DM}$ .

À cette cause, s'ajoutent les différences entre la simulation et l'échantillon réel, notamment sa teneur en impuretés ou en humidité, de même que les différences d'indices de polydispersité (ou polymolécularité),  $I_p$ , qui est fixée à 1,00 dans la simulation. Ce n'est pas le cas lors de l'utilisation de polymères réels, sauf s'ils sont obtenus par polymérisation vivante. Or, les polymères énergétiques, ou pour ceux utilisés dans les formulations avec les molécules énergétiques, sont rarement synthétisés de cette manière. Ainsi, le polymère réel peut contenir des réticulations, ce qui n'a pas été simulé ici. Il est intéressant de voir que l'écart entre la valeur de  $T_g$  de la littérature,  $T_g^{litt}$  et celle obtenue expérimentalement,  $T_g^{exp}$ , qui varie de 3 à 10°, est du même ordre de grandeur que celui obtenu entre la  $T_g$  simulée,  $T_g^{DM}$ , et  $T_g^{litt}$  (de 6 à 20°). Il est clairement établi qu'en raison de la haute vitesse de refroidissement utilisée lors des simulations par rapport à la valeur expérimentale (soit 10°/min), la température de

transition vitreuse simulée est plus élevée que celle mesurée expérimentalement [15]. Ceci est dû au fait que le système n'a pas disposé du temps nécessaire pour atteindre la densité correspondant à un véritable état d'équilibre thermodynamique stable pour une température donnée. Compte tenu du temps court de la dynamique moléculaire de modélisation, les grands mouvements des chaînes moléculaires qui se produisent dans la réalité ne sont pas observés. Par conséquent, les températures de transition obtenues sont systématiquement supérieures à la véritable  $T_g$  du système, ce qui explique l'écart obtenu entre les valeurs prédites et celles mesurées.

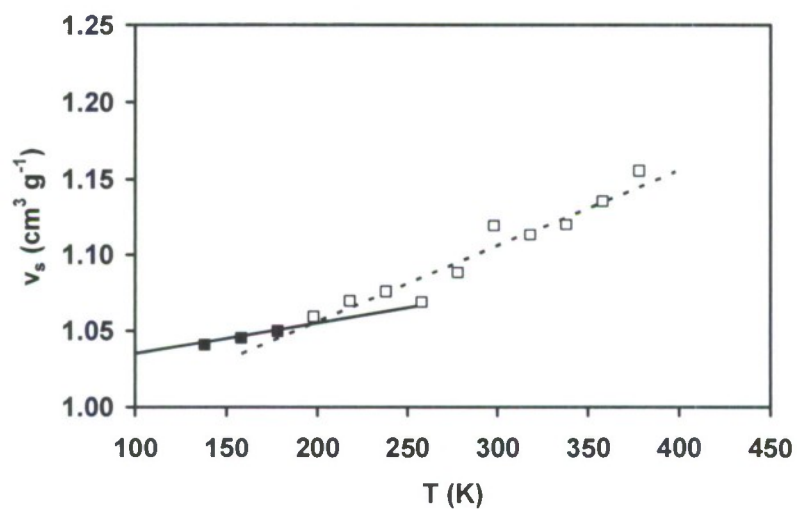
Si on compare maintenant les écarts observés entre les valeurs de  $T_g^{DM}$  et  $T_g^{exp}$  pour les composés purs et les mélanges, on remarque une même tendance: l'ajout de DOA au HTPB a provoqué une diminution de 18° de la  $T_g$ , alors que la dynamique moléculaire prédit une diminution de 15°. Des valeurs comparables de 12 et 15° sont aussi observées lors de l'ajout de GPI au GAP. Ceci implique que, pour avoir une estimation de l'effet sur la  $T_g$  de l'ajout d'une substance à un polymère pur, il faut modéliser, non seulement le mélange, mais aussi au moins une des substances pures. Dans le cas présent, ces valeurs sont, par ailleurs, de l'ordre de grandeur de la précision obtenue par l'estimation du point de croisement des droites de régression linéaire, soit environ 10 à 20°. Donc, dans l'état actuel des connaissances, la modélisation donne une estimation de la température de transition vitreuse d'une précision comparable à celles de la loi d'additivités ou de l'équation de Fox, surtout lorsque la différence de température entre les composantes pures du mélange est faible, comme c'était le cas ici. Par contre, pour des systèmes présentant des interactions interchaînes particulièrement fortes (interactions ioniques, liaisons hydrogène), la modélisation pourrait offrir un avantage sur ces méthodes. De même, lorsque les températures de transition vitreuses des composantes pures ne sont pas connues, il est possible de les modéliser à partir de dynamique moléculaire, et il est alors préférable d'effectuer aussi les calculs des mélanges de la même manière.

**Tableau 4.** Comparaison entre les  $T_g$  simulées par dynamique moléculaire et les  $T_g$  expérimentales obtenues par nous, et celles publiées.

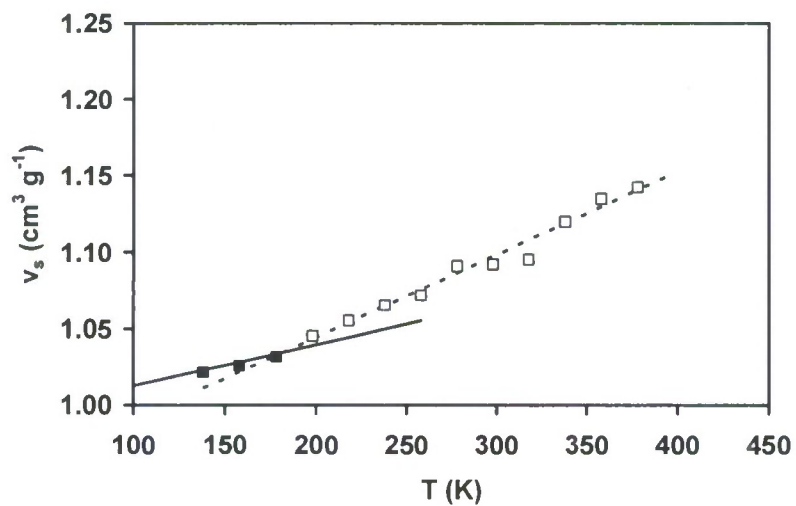
Système	$T_g^{exp}$	$T_g^{DM}$	Coefficient de corrélation		$T_g^{DM} - T_g^{exp}$	$T_g^{DM} - T_g^{litt}$
	K	K	Phase vitreuse	Phase caoutchouteuse	K	K
	± 10	± 5				± 5
HTPB	192	201	1,0000	0,9298	9	3
HTPB-DOA	177	183	0,9946	0,9828	6	—
GAP	227	240	0,9671	0,9665	13	3
GAP-Gp1	213	228	0,9620	0,9351	15	10
Gp1	205	225	0,9945	0,8842	20	—

**Figure 6.** Évolution du volume spécifique découlant des simulations de dynamique moléculaire à diverses températures. Les droites ont été obtenues par régression linéaire.

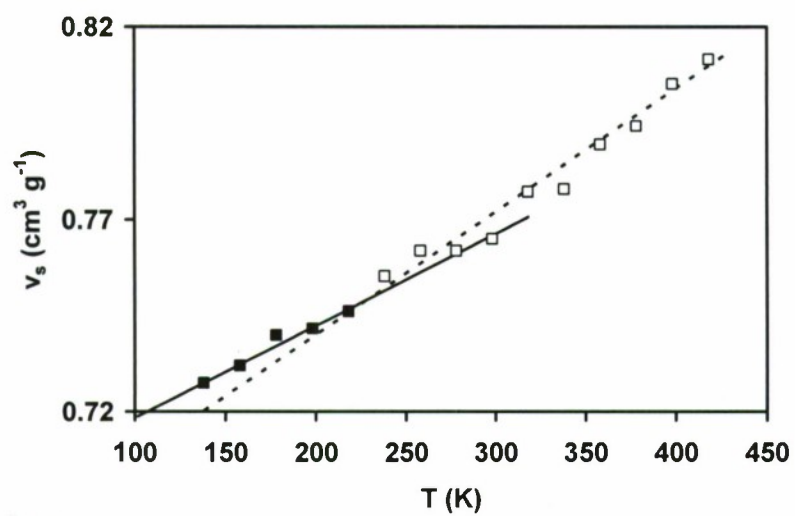
a) HTPB pur



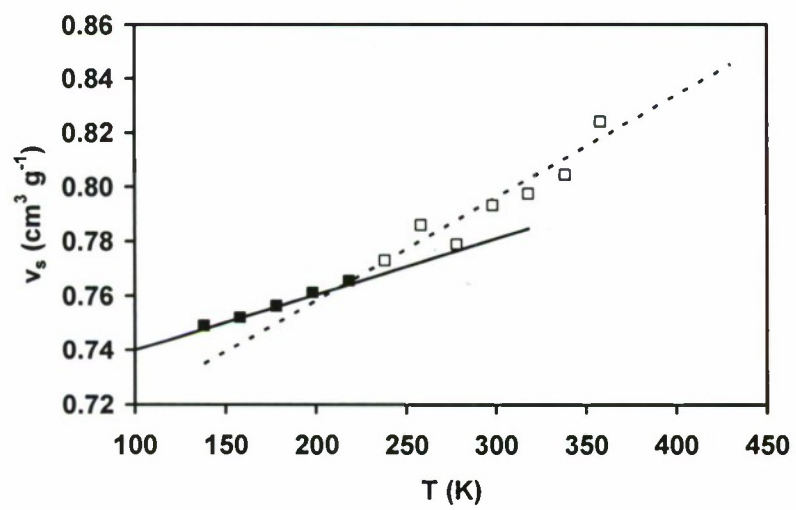
b) HTPB-DOA (polymère et plastifiant)



c) GAP pur

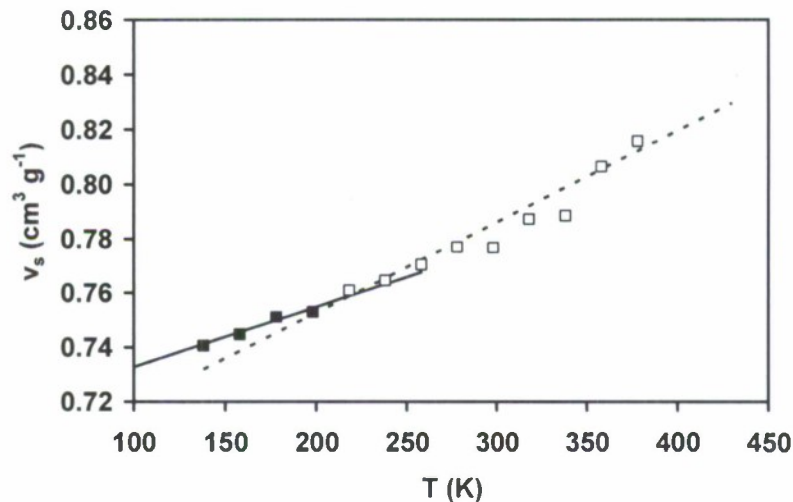


d) Gpl pur





e) Gap-Gp1



Récemment, Lyulin, Balbalev et Michels [30] ont utilisé l'équation de Vogel-Fulcher-Tammans pour quantifier l'écart entre les valeurs de  $T_g$  expérimentales et celles déterminées par la dynamique moléculaire. Soldéra et Metlata [31] ont proposé que cet écart suive une expression mathématique équivalente, la loi de Williams-Landel-Ferry ou WLF. Cette dernière relie le temps expérimental à la température selon :

$$\log a_T = \log \frac{t}{t_g} = \frac{-C_1(T - T_o)}{C_2 + T - T_o} \quad (7)$$

Dans l'équation (7),  $a_T$  représente la variable réduite du facteur de déplacement nécessaire à la superposition de deux phénomènes équivalents, mais mesurés à deux régimes différents,  $t/t_g$  est le rapport entre les temps de mesure ou temps de relaxation aux températures  $T$  et  $T_o$ ,  $T_o$  étant la température de référence à laquelle les constantes  $C_1$  et  $C_2$  ont été établies. Celles-ci sont, en première approximation, constantes pour tous les polymères, et des valeurs de  $C_1 = 17,44$  et  $C_2 = 51,6$  ont été proposées lorsque la température de transition vitreuse,  $T_g$ , est prise comme température de référence. Ferry indique cependant que ces valeurs universelles ne devraient être utilisées qu'en dernier recours, lorsqu'aucune valeur expérimentale n'est connue pour le polymère étudié, puisque différents polymères ont des valeurs de  $C_1$  et  $C_2$  légèrement différentes à la  $T_g$  [32].

L'utilisation de ces valeurs standards pour le système actuel, utilisant une valeur de  $t/t_g$  égale au rapport entre les vitesses de refroidissement (en DM) ou de chauffage (en DSC), conduit au

calcul d'un facteur correctif ( $T - T_g$ ) de  $80^\circ$ , valeur nettement supérieure à la valeur observée de  $T_g^{DM} - T_g^{exp}$  donnée au tableau 4, qui se situe entre  $6$  et  $20^\circ$ . Puisque, des écarts entre  $10$  et  $20^\circ$  sont aussi notés par de nombreux autres auteurs [2, 4, 21], l'utilisation de l'équation WLF pour corriger les valeurs de dynamique moléculaire n'est pas actuellement conseillée. Plusieurs facteurs semblent apporter des contributions similaires à cette correction. On a déjà souligné les différences entre les polymères réels et simulés (indice de polymolécularité, tacticité, impuretés). À ceci s'ajoute le fait que les constantes universelles WLF,  $C_1$  et  $C_2$ , devraient être ajustées, puisque les mélanges étudiés ici comportent de petites molécules (DOA) et des oligomères (GP1, GAP et HTPB), pour lesquels les constantes universelles ne semblent pas s'appliquer.

## 4. Conclusions

Ce travail avait pour but de vérifier dans quelle mesure la modélisation moléculaire atomistique permettait d'évaluer la température de transition vitreuse,  $T_g$ , de mélanges énergétiques. Nous concluons que l'on peut estimer la température de transition vitreuse aussi bien des composés purs que des mélanges, avec une incertitude variant de cinq à vingt degrés. Cependant, lorsque la température de transition vitreuse des composants d'un mélange est connue et sa miscibilité bien établie, et que la différence de températures de transition vitreuse entre les deux composantes est faible, la prédiction sur la base de la loi d'additivité ou de l'équation de Fox est tout aussi précise.

On peut donc conclure que, compte tenu du temps de calcul et la complexité des opérations effectuées pour arriver à la valeur de la  $T_g$ , la modélisation serait plus utile si on la réserve :

- 1) au calcul de la température de transition vitreuse de substances pures pour lesquelles on ne dispose pas de valeurs expérimentales;
- 2) à la prédiction de la miscibilité, tel que décrit dans l'article [29];
- 3) à la prédiction de la température de transition vitreuse lorsque l'on prévoit des interactions interchaînes particulièrement fortes, comme lorsque des liaisons hydrogène ou des interactions ioniques sont présentes, puisque les lois d'additivité ou l'équation de Fox ne s'appliqueraient généralement pas dans ces cas particuliers;
- 4) la prédiction de systèmes pour lesquels la différence de  $T_g$  entre les composantes pures est grande.

La prédiction du phénomène de transition vitreuse par modélisation moléculaire est encore en plein développement. Utilisée judicieusement, cette méthode peut s'avérer un outil prédictif de choix. Cependant, les temps de calcul nécessaires et l'erreur associée à cette technique prédictive en limitent l'utilité dans un contexte industriel. Plus qu'un outil prédictif, cette technique apporte des informations permettant de raffiner notre compréhension des phénomènes moléculaires se produisant lors de cette transition. C'est dans cette optique, que la méthode de modélisation moléculaire est actuellement présentée dans les publications, et qu'elle peut apporter des renseignements pertinents en rapport avec la transition vitreuse.

## Références

- [1] Sun, H., Ren P. et Fried J.R., *The COMPASS force field: parameterization and validation for phosphazenes*. Computational and Theoretical Polymer Science, **8**, 229 (1998).
- [2] Fried J.R. et Ren P., *Molecular simulation of the glass transition of polyphosphazenes*, Computational and Theoretical Polymer Science, **9**, 111116 (1999).
- [3] Fukuda M. et Kikuchi H., *Chain dynamics and conformational transition in cis-polyisoprene: Comparison between melt and subglass state by molecular dynamics simulations*, J. Chem. Phys., **113**, 4433 (2000).
- [4] Fried J.R. et Li B., *Atomistic simulation of the glass transition of di-substituted polysilanes*, Computational and Theoretical Polymer Science, **11**, 273 (2001).
- [5] Berendsen, H. J. C., Postma, J. P. M., van Gunsteren, W. F., DiNola et Haak, J. R., *Molecular dynamics with coupling to an external bath*, J. Chem. Phys., **81**, 3684 (1984).
- [6] Andersen, H. C. *Molecular dynamics simulations at constant pressure and/or temperature*, J. Chem. Phys., **72**, 2384 (1980).
- [7] Theodorou DG et Suter UW, *Detailed Molecular Structure of a Vinyl Polymer Glass*, Macromolecules, **18**, 1467 (1985).
- [8] Meirovitch, H.J., *Computer Simulation of Self-Avoiding Walks: Testing the Scanning Method*, J. Chem. Phys., **79**, 502 (1983).
- [9] Gibbs J.H., Di Marzio S.F. *Nature of the Glass Transition and the Glassy State*, J. Chem. Phys., **28**, 373 (1958).
- [0] Doi, M. et Edwards SF. *Theory of Polymer Dynamics*, Clarendon Press, Oxford, (1986).
- [1] Rigby D. et Roe RJ, *Molecular Dynamics Simulation of Polymer Liquid and Glass 4. Free-Volume Distribution*, Maromolecules, **23**, 5312 (1990).
- [2] Sperling, L. H., *Introduction of Physical Polymer Science*, Wiley-Interscience, New York, PP 250.



- [3] Rigby D et Roe,R.-J. *Molecular Dynamics Simulation of a Polymer Liquid and Glass 1. Glass Transition*, J. Chem. Phys. **87**, 7285 (1987).
- [4] Rigby D et Roe,R.-J. *Molecular Dynamics Simulation of a Polymer Liquid and Glass 4. Free-Volume Distribution*, Macromolecules **23**, 5312 (1990).
- [5] Han, J., Gee RH et Boyd RH, *Glass Transition Temperatures of Polymers from Molecular Dynamics Simulations*, Macromolecules, **27**, 7781 (1994).
- [6] Yang L., Srolovitz DF et Yee AF., *Molecular dynamics study of isobaric and isochoric glass transitions in a model amorphous polymer*, J. Chem. Phys **110**, 7058 (1999).
- [7] Takeuchi J. et Roe RJ., *Molecular dynamics simulation of local chain motion in bulk amorphous polymers. II. Dynamics at glass transition*, J. Chem. Phys. **94**, 7458 (1991).
- [8] Boyd., R. H. , *Glass Transition Temperatures from Molecular Dynamics Simulations*, Trends Polym. Sci., **4**, 12 (1996).
- [9] Buchholz J, Paul W, et Binder K, *Cooling rate dependence of the glass transition temperature of polymer melts: Molecular dynamics study*, J. Chem. Phys. **117**, 7364 (2002).
- [20] Clancy TC, Pütz M, Weinhold JD, Curro JG et Mattice WL, *Mixing of Isotactic and Syndiotactic Polypropylenes in the Melt*, Macromolecules **33**, 9452-9463 (2000).
- [2] Wagner KG, Maus,M. Kornherr A. et Zifferer G. *Glass Transition Temperature of a Cationic Polymethacrylate Dependent on the Plasticizer Content – Simulation vs. Experiment*, Chem Phys Lett. **406**, 90-94, (2005).
- [22] Stacer RG et Husband DM, *Molecular structure of the ideal solid propellant binder*, Propellants Explosives Pyrotechnics **16**, 167, (1991).
- [23] Utracki, L.A., *Glass transition temperature in polymer blends*, Adv. Polymer Technol. **5**, 33 ( 1985).
- [24] Kammer H.W., Kressler J. et Kummerloewe C. *Phase Behavior of Polymer Blends - Effects of Thermodynamics and Rheology*, Adv. Polym. Sci. **106** 31, (1993).
- [25] Fox T.G., *Influence of diluent and of copolymer composition on the glass temperature of a polymer system*, Bull Am Phys Soc **2**, 123 (1956).
- [26] Gordon J.S. et Taylor M. J., *Ideal copolymers and the second-order transitions transitions in synthetic rubbers. I. Non-crystalline polymers*, J. Appl. Chem. **2**, 495 (1952).

- [27] Kwei, T.G., *The effect of hydrogen bonding on the glass transition temperatures of polymer mixtures*, J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed., 22, 30, (1984).
- [28] Sartomer Application Bulletin, Poly Bd® Resins With Low Hydroxyl Functionality, Sartomer Inc., (2005).
- [29] Lafleur-Lambert X. Abou-Rachid H., Lussier L.-S., Jaidann M., Ringuette S. et Brisson J., accepté dans *Propellant Explosives and Pyrotechnic*.
- [30] Lyulin AV, Balabaev, NK et Michels , MAJ, *Molecular Weight and Cooling Rate Dependence of Tg for Amorphous Polystyrene*, Macromolecules 36, 8574 (2003).
- [31] Soldera A. et Metatla, *Glass Transition of Polymers: Atomistic Simulation Versus Experiments*, Phys. Rev. E, 74, 061803 (2006).
- [32] Ferry, J.D. *Viscoelastic Properties of Polymers*, Wiley Interscience, New York, p. 671. (1990).

Annexe 1 : Équations du champ de force COMPASS (Materials Studio)

$$E_{pot} = \sum_b \left[ H_2(b-b_0)^2 + K_3(b-b_0)^3 + K_4(b-b_0)^4 \right]$$

(1)

+

$$\sum_{\theta} \left[ K_2(\theta-\theta_0)^2 + H_3(\theta-\theta_0)^3 + H_4(\theta-\theta_0)^4 \right]$$

(2)

+

$$\sum_{\phi} \left[ V_1(1-\cos(\phi-\phi_1)) + V_2(1-\cos(2\phi-\phi_2)) + V_3(1-\cos(3\phi-\phi_3)) \right]$$

(3)

$$\sum_x K_x \chi^2$$

(4)

+

$$\sum_b \sum_{b'} F_{bb'}(b-b_o)(b'-b'_o)$$

(5)

+

$$\sum_{\theta} \sum_{\theta'} F_{\theta\theta'}(\theta-\theta_o)(\theta'-\theta'_o)$$

(6)

+

$$\sum_b \sum_{\theta} F_{b\theta}(b-b_o)(\theta-\theta_o)$$

(7)

+

$$\sum_b \sum_{\phi} F_{b\phi}(b-b_o)(V_1 \cos \phi + V_2 \cos 2\phi + V_3 \cos 3\phi)$$

(8)

+

$$\sum_{b'} \sum_{\phi} F_{b'\phi}(b'-b'_o)(V_1 \cos \phi + V_2 \cos 2\phi + V_3 \cos 3\phi)$$

(9)

+

$$\sum_{\theta} \sum_{\phi} F_{\theta\phi}(\theta-\theta_o)(V_1 \cos \phi + V_2 \cos 2\phi + V_3 \cos 3\phi)$$

(10)

+

$$\sum_{\phi} \sum_{\theta} \sum_{\theta'} K_{\phi\theta\theta'} \cos \phi (\theta-\theta_o)(\theta'-\theta'_o)$$

(11)

+

$$\sum_{i,j} \frac{q_i q_j}{\epsilon r_{ij}}$$

(12)

+

$$\sum_{i,j} \left[ \frac{A_{ij}}{r_{ij}^9} - \frac{B_{ij}}{r_{ij}^6} \right]$$

(13)

## Figure 2. Équations du champ de force COMPASS (*Materials Studio*)

Les termes dans les équations données dans la figure 2 correspondent à :

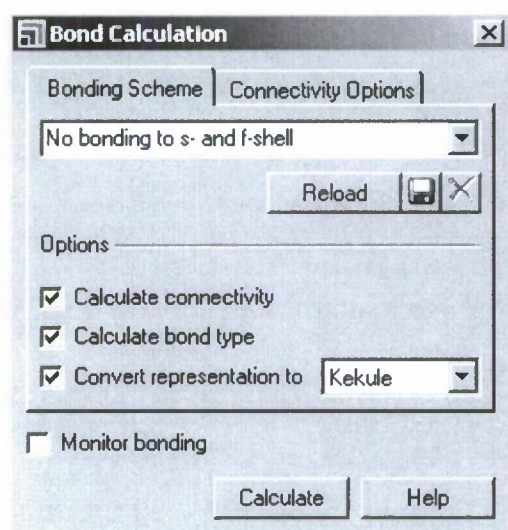
- Le terme (1) est  $E_b$ : énergie de déformation d'une liaison de distance interatomique  $b$  par rapport à un état stable d'énergie « zéro » définie par les paramètres  $b_o$ .
- Le terme (2) est  $E_\theta$ : énergie de déformation d'angle de valence  $\theta$ , est définie similairement avec un état stable  $\theta_o$ ;
- Le terme (3) est  $E_\phi$ : énergie de déformation d'angles de torsion  $\phi$ , est définie par rapport à plusieurs minima possibles  $\phi_1$ ,  $\phi_2$  et  $\phi_3$ . Cette équation permet de converger vers le minimum le plus proche, par exemple vers des angles anti ou éclipsés dans une chaîne aliphatique, et permet également d'estimer correctement la différence d'énergie entre ces conformations;
- Le terme (4) est  $E_\chi$ : terme d'énergie hors-plan, qui permet d'imposer la coplanarité de groupements ayant des électrons délocalisés, des cycles aromatiques par exemple, par le biais d'une pénalité énergétique, lorsque l'angle  $\chi$  entre un atome et le plan des autres atomes devant rester coplanaire, dévie de  $0^\circ$ ;
- Les termes de (5) à (11) sont les termes croisés d'énergie, permettant d'inclure l'effet de la déformation simultanée de deux éléments géométriques (ex:  $E_{bb'}$ , qui correspond à la déformation des distances de liaisons adjacentes);
- Le terme (12)  $E_{elstat}$ : l'énergie électrostatique, exprimée par la loi de Coulomb, qui permet d'évaluer l'effet sur l'énergie des charges partielles  $q_i$  et  $q_j$  présentes sur deux atomes non liés  $i$  et  $j$  séparés par une distance  $r_{ij}$  dans un milieu ayant une constante diélectrique  $\epsilon$  (égale à 1 dans le vide);
- Le terme (13)  $E_{vdw}$ : l'énergie non liée de van der Waals entre deux atomes non liés  $i$  et  $j$ , séparés par une distance  $r_{ij}$ .

Les constantes  $K$ ,  $H$ ,  $V$ ,  $A$  et  $B$ , de même que les valeurs à l'équilibre  $b_o$ ,  $\theta_o$ ,  $\phi_1^\circ$ ,  $\phi_2^\circ$  et  $\phi_3^\circ$ , sont paramétrées pour les différents types d'atomes et de combinaison d'atomes. L'énergie d'une molécule sera calculée par la sommation de toutes ces contributions géométriques entre atomes liés entre eux (aussi nommé énergie interne) et entre atomes non liés (ou énergie externe).



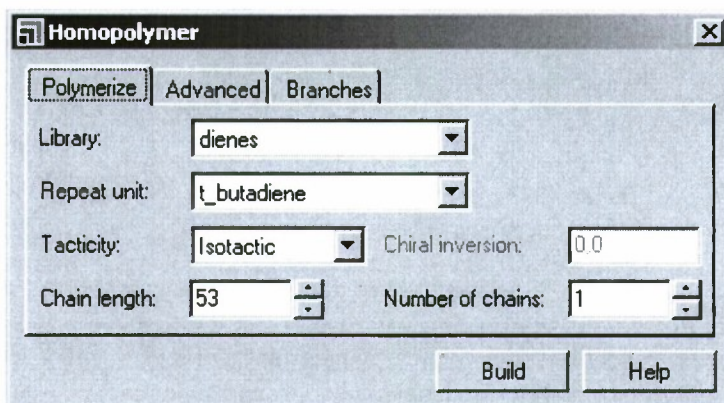
## **Annexe 2: Protocoles d'utilisation de Materials Studio ( Version 3.2)**

1. Utiliser d'abord les *tutorials* pour les modules *Quick Start*, *Visualizer* et *Amorphous Cell*.
2. Dessiner les molécules de plastifiant et de liant, chaque molécule devant être créée dans un fichier .xsd séparé. (voir le *tutorial* de Visualizer).
3. Faire un « Adjust Hydrogen », et un « Clean » pour toutes les structures. Cliquer ensuite dans le menu « Build | Bonds » et sur « Calculate » afin que tous les liens de valence soient corrects. Seul des groupements non conventionnels tels que l'azoture ( $N_3$ ) peuvent présenter des problèmes, il faut dessiner ce dernier de la manière suivante :  $N \equiv N = N$ .

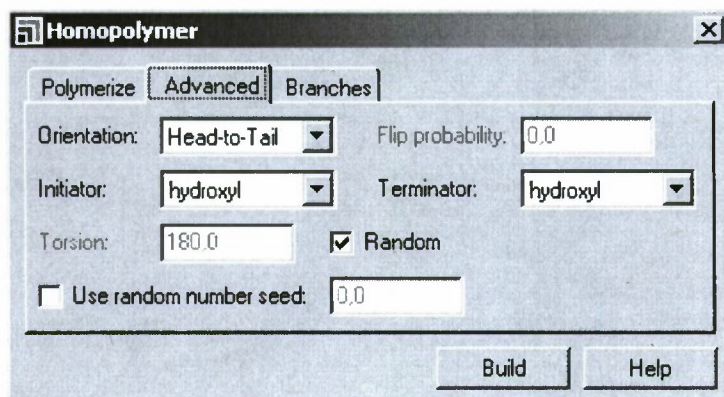


Le groupement azide est traité par le champ de force *COMPASS*, mais pas par *PCFF*.

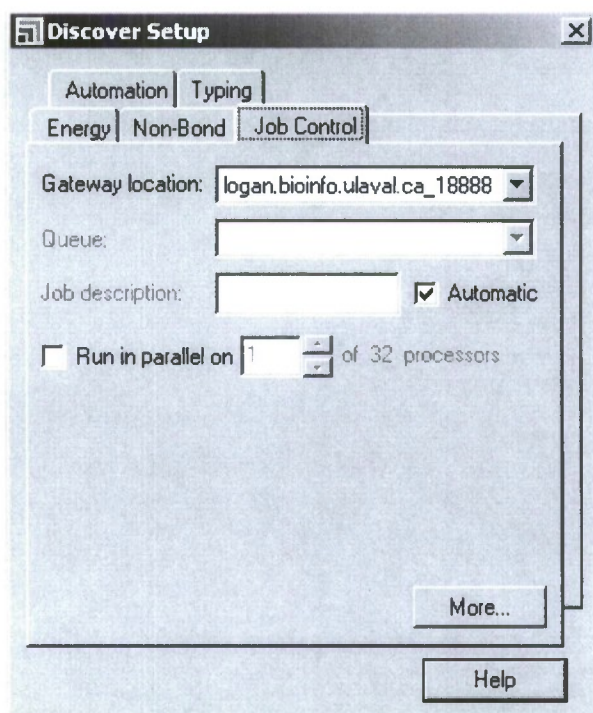
Les chaînes de polymères doivent être créées par le module Build Polymer (voir le tutorial Amorphous Cell). S'assurer de créer une chaîne avec la bonne masse moléculaire, correspondant aux données expérimentales (en ajustant le nombre d'unités de répétition).



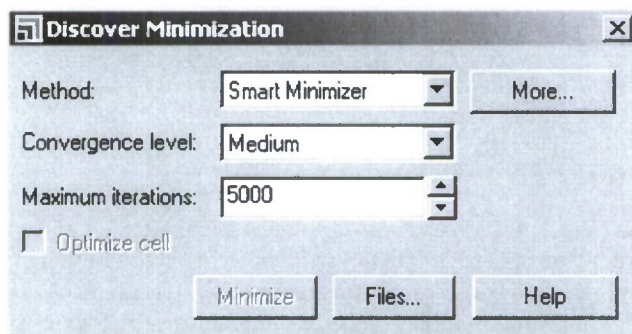
Par exemple, pour créer une chaîne de HTPB avec une masse de  $2800 \text{ g mol}^{-1}$ , il faut 53 unités de répétition.



1. Optimisation par Discover : les molécules doivent subir une minimisation de leur géométrie avant d'être soumises à la construction de la maille amorphe .
  - a. Choisir d'abord Gateway, dans Modules | Discover | Setup | Job Control.



- b. La minimisation s'effectue enfin avec « Modules | Discover | Minimizer ». Le niveau Medium (5000 steps) est suffisant. La méthode Smart Minimizer analyse automatiquement la taille du système et sélectionne la meilleure méthode de minimisation à utiliser.



### 3. Création de la maille amorphe par Amorphous Cell.

**Amorphous Cell Construction**

Construct | Liquid Crystal | Preferences | Setup

Constituent molecules

Number	Molecule
1	Polyc_butadiene_2793
6	dos

Add  
Delete

Temperature (K): 298,0    Cell type: Periodic cell    Number of configurations: 1

Density

Target density of the final configurations: 0,907 g/cc

☐ Ramp density from an initial value of: 0,6 g/cc

Cell parameters (Angstrom)

Specify a, b: a: 21,40    b: 21,40    c: 21,40

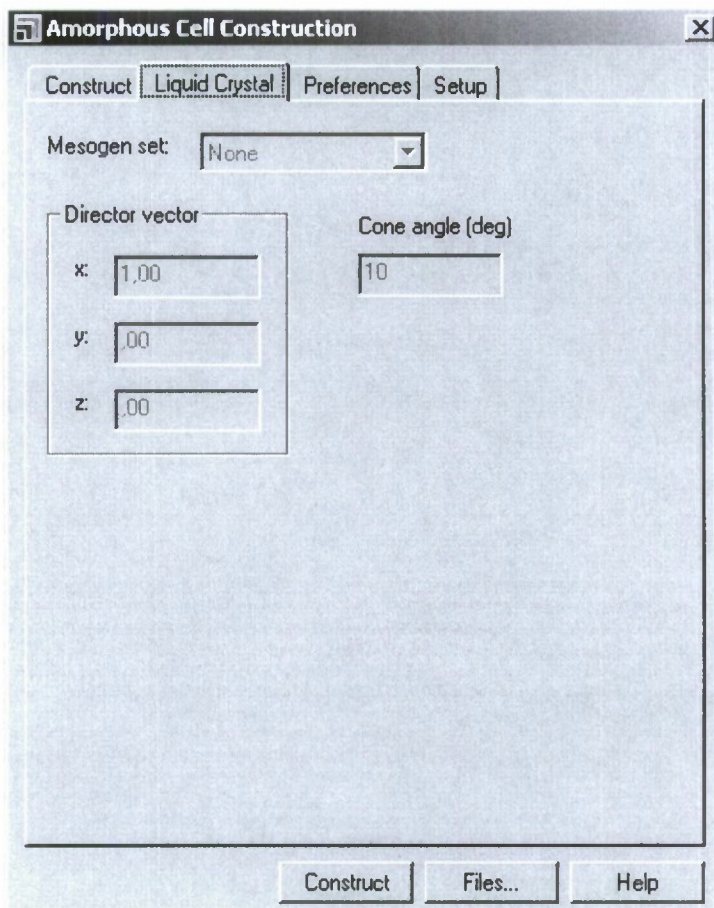
☒ Refine configurations following construction

☐ Build a nematic liquid crystalline phase

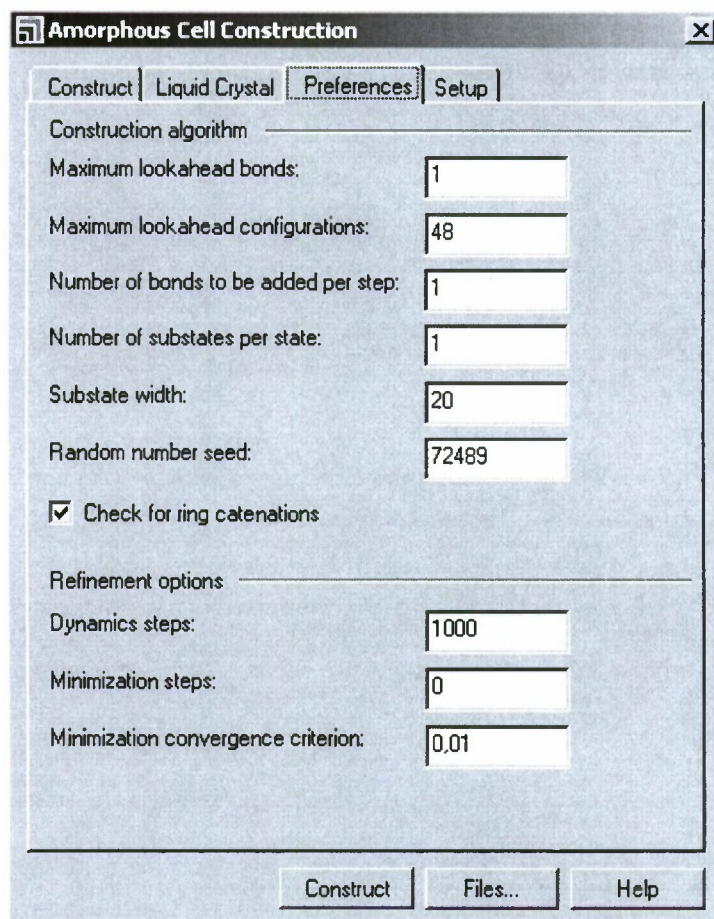
Construct    Files...    Help

- a) Le nombre de molécules de chaque espèce doit être choisi de façon telle que le même nombre d'atomes de chaque espèce soit présent dans le système. Ceci permet de créer des systèmes semblables et donc comparables pour plusieurs paires différentes de liant et de plastifiant. Par exemple, à une chaîne de polymère de 514 atomes, correspond 6 molécules du plastifiant DOA ( $6 \times 86 \text{ atomes} = 514 \text{ atomes}$ ). La densité est déterminée avec la fraction massique de chaque espèce, en connaissant les densités à l'état pur de ces substances. Par exemple, 6 molécules de DOA ( $0,914 \text{ g/cm}^3$ ) et une molécule de HTPB ( $0,00 \text{ g/cm}^3$ ) représentent un système avec 47,8% de DOA et 52,2% de HTPB (massique), la densité est donc  $0,478 \times 0,914 + 0,522 \times 0,9 = 0,907 \text{ g/cm}^3$ .
- b) L'onglet Liquid Crystal n'est pas utilisé ici, on passe donc aux Preferences.

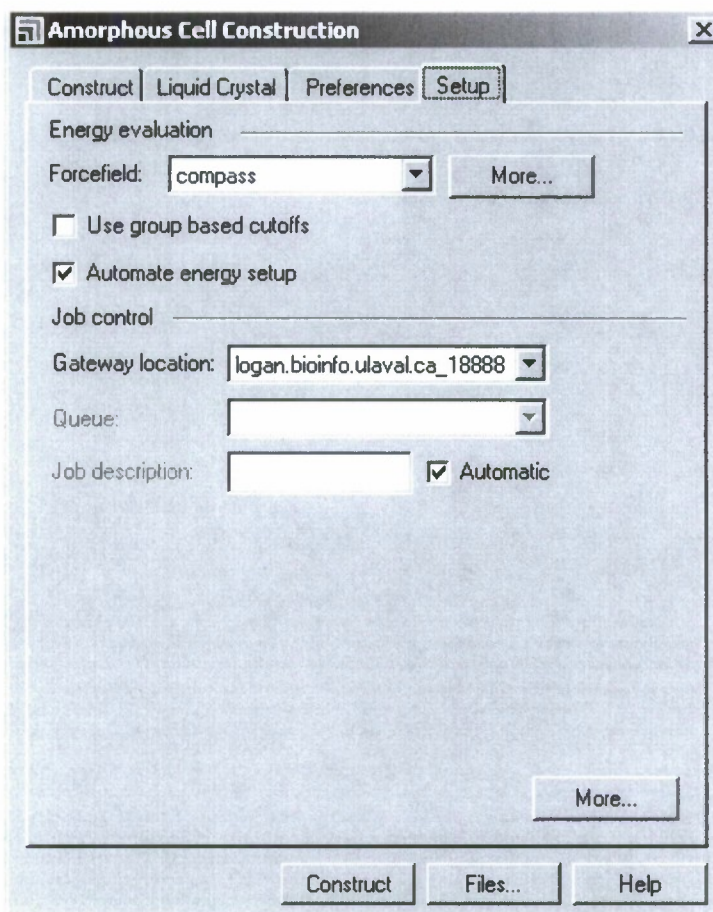




c) On ne change pas les paramètres par défaut de l'onglet Preferences lors des premiers essais. Si on rencontre des problèmes lors de la construction de la maille, il sera important de vérifier que la molécule de départ a bien été correctement minimisée; si ceci ne règle pas les problèmes, il faudra moduler les paramètres de construction de la maille.



e) On vérifie ici que le Gateway est bien « Logan ». Les deux champs de force pouvant être utilisés avec Amorphous Cell sont COMPASS et PCFF. Le champ de force sélectionné ici détermine aussi celui utilisé lors de la dynamique et lors de l'extraction des propriétés.



f) La fonction Construction permet d'effectuer une minimisation de la maille amorphe (amorphous cell) de « 1000 steps » immédiatement après la construction initiale de la maille, il n'est donc pas nécessaire de minimiser à nouveau la maille avec le Minimizer, puisque la dynamique moléculaire va créer un état d'équilibre d'énergie supérieure à l'état minimisé de toute façon. On cherche ici le niveau d'énergie relié à l'équilibre après une longue dynamique moléculaire (au moins 100 picosecondes).

**Amorphous Cell Molecular Dynamics**

Dynamics | Trajectory

Equilibration stage (NVT)

Temperature: 298,0 K

Equilibration time: 1,0 ps

Production stage

Ensemble: NVT

Pressure: 0,0 GPa

Number of steps: 500000

Time step: 1,0 fs

Dynamics time: 500,0 ps

Run Files... Help

**Amorphous Cell Molecular Dynamics**

Dynamics | Trajectory

Save: Full

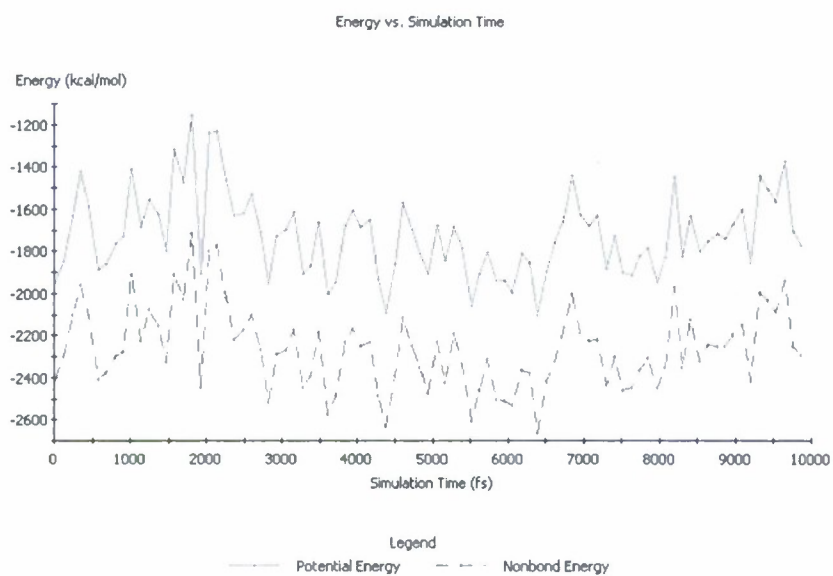
Frame output every: 50000 steps

Run Files... Help

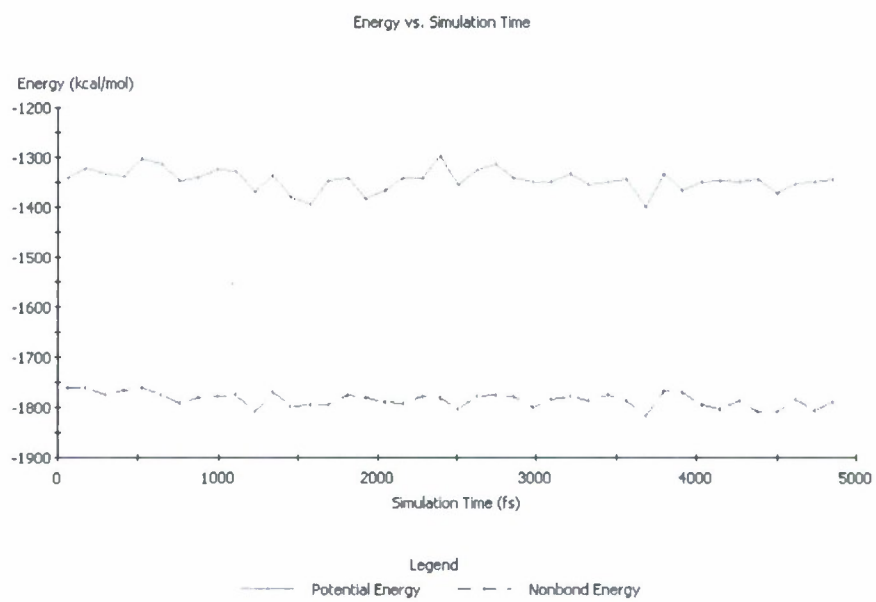
Le nombre de 'frames' (cadres) ou conformations sauvegardées dans le fichier de trajectoire final est déterminé par le nombre de steps (étapes), divisé par la valeur donnée au paramètre (Frame output every).

g) La dynamique moléculaire (NVT) doit être effectuée jusqu'à atteinte de l'équilibre du système, qui est représenté par une stabilisation dans la variation de l'énergie potentielle et l'énergie non liée ou 'nonbond' du système en fonction du temps.



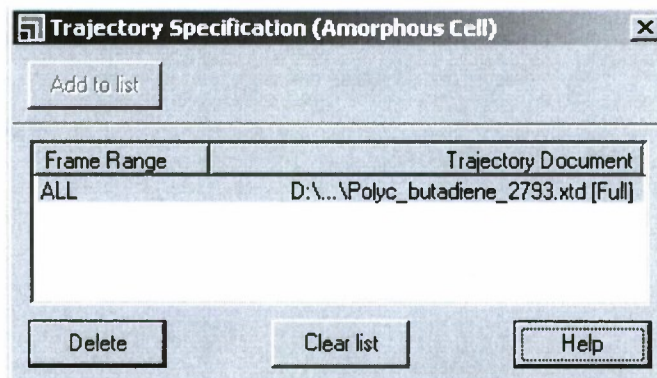
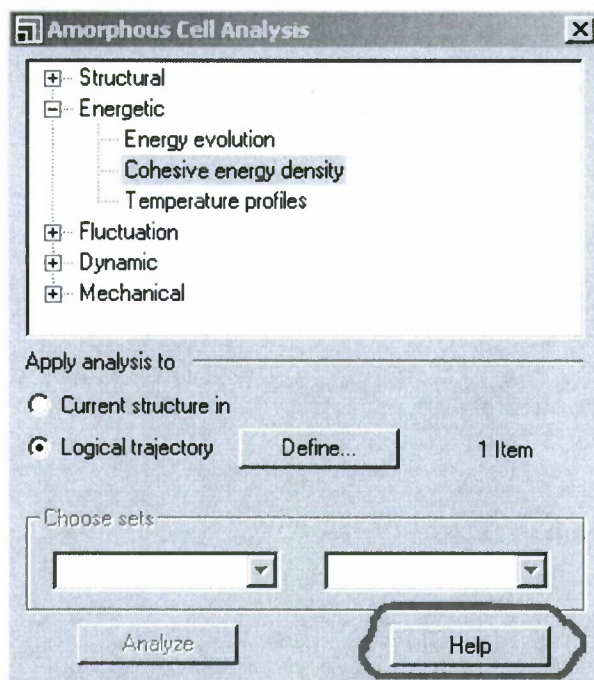


### Système non-équilibré



### Système à l'équilibre

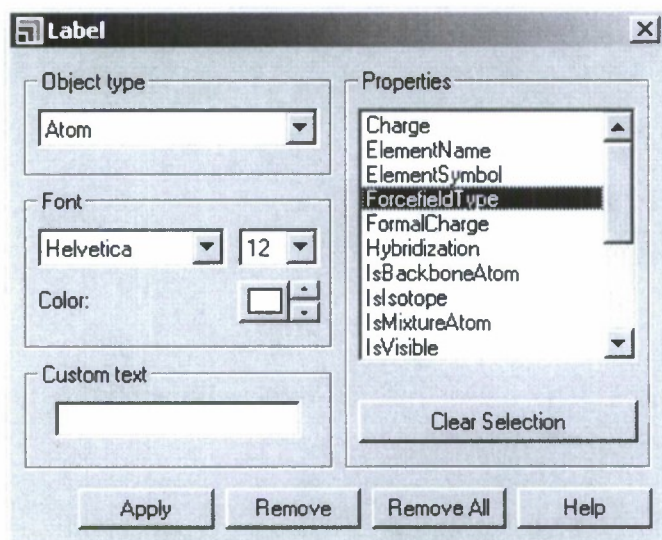
h) Si le système atteint un certain équilibre, alors la valeur de Cohesive Energy Density restera stable autour d'une seule valeur pour un système donné. Pour calculer cette propriété, le module Analysis requiert de sélectionner le fichier de trajectoire, puis de cliquer Define (sélectionner la trajectoire désirée), Add to list et enfin Analyze.



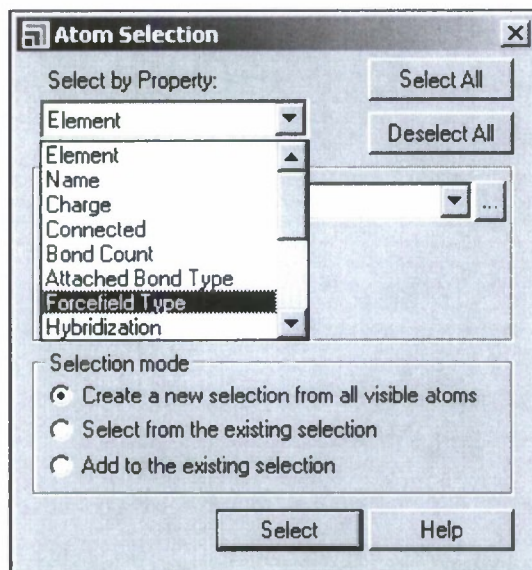
i) Certaines propriétés requièrent de créer des sets, regroupant ensemble des types d'atomes possédant des propriétés semblables. Pour savoir quel genre de sets il faut créer pour chaque propriété, cliquer le bouton Help dans le dialogue de Analysis. La fonction  $g(r)$  (pair correlation function) permet d'analyser 1 ou 2 sets à la fois, mais il est préférable de n'en soumettre qu'un à la fois afin de ne pas se retrouver avec un trop grand nombre de courbes superposées dans un même graphique.

### Création des ensembles (sets)

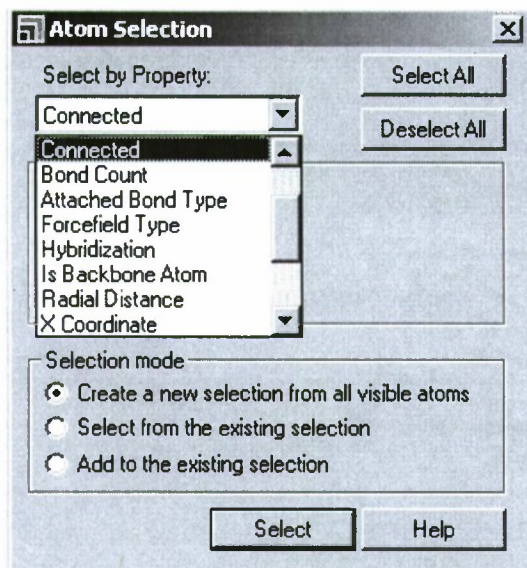
1. On applique d'abord les labels qui affichent les Forcefield Type de chaque atome.



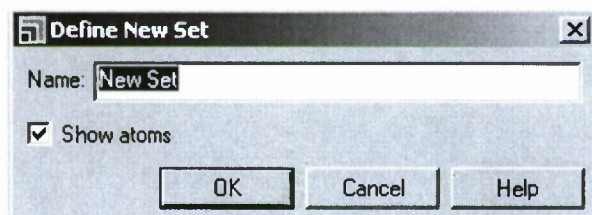
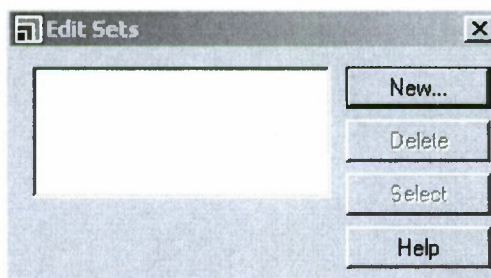
2. On sélectionne ensuite un type d'atome que l'on ne retrouve que dans un seul composé, par exemple les carbones de type  $c3=$  des carbones  $sp^2$  du HTPB.



3. Ces atomes étant sélectionnés, on choisit ensuite l'option Connected, avec Add to the existing selection, afin de sélectionner tous les atomes liés à ce premier atome sélectionné.



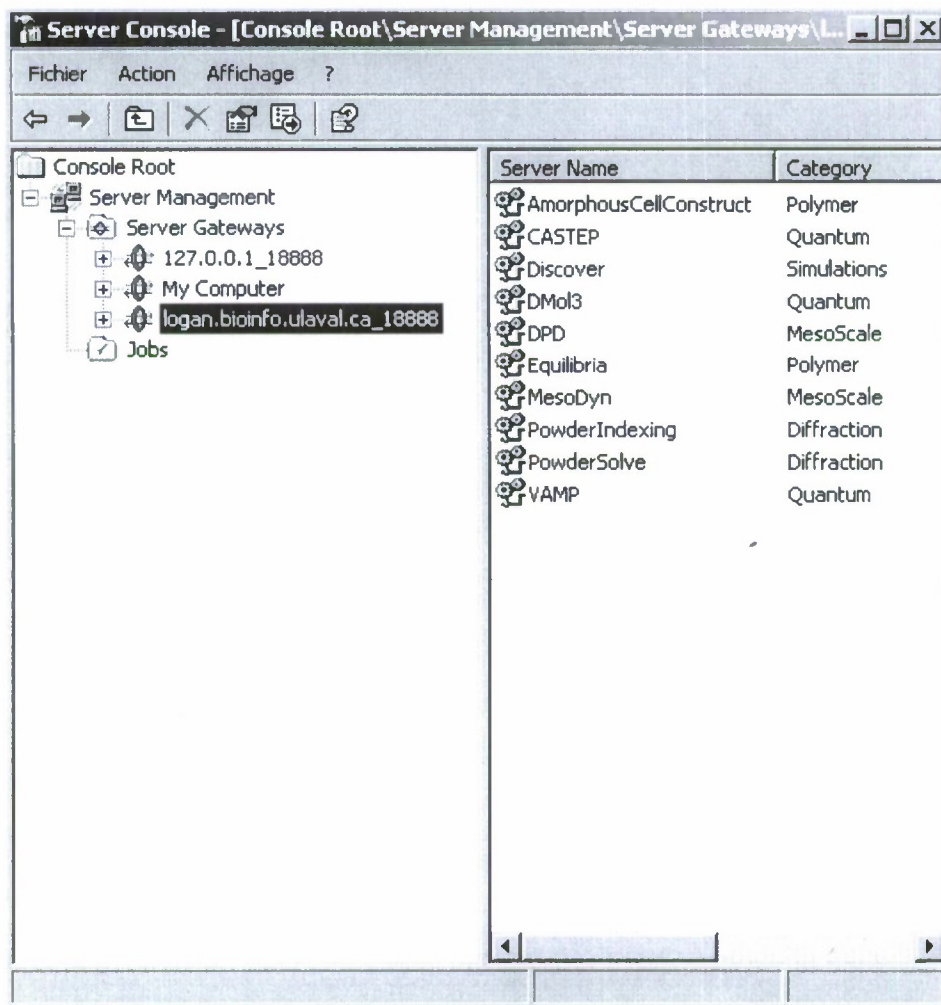
4. Tous les atomes de toutes les molécules d'un même type étant maintenant sélectionnés, on définit ensuite un nouveau set avec le Dialogue Edit Sets.



L'option Show Atoms n'est pas nécessaire, et ne fait qu'encombrer l'affichage de la maille amorphe.



j) La connexion au serveur Logan est nécessaire afin de vérifier l'état de la licence des différents modules à chaque démarrage de Materials Studio (port 42333). Les tâches peuvent alors être effectuées soit localement, soit sur Logan (port 18888). Il y a une limite d'utilisation de quatre processeurs (pour quatre tâches différentes) pour le module AmorphousCellConstruct.



Intentionnellement en blanc.

## Liste symboles/abrév./acronymes/sigles

MDN	ministère de la Défense Nationale
COMPASS	Condensed-phase Optimized Molecular Potentials for Atomistic Simulation Studies
PBX	explosif à liant plastique
HTPB	polybutadiène à terminaison hydroxy
GAP	Polyazoture de glycidyle
DOA	adipate de bis(éthyl-2 hexyl)
DSC	analyse calorimétrique à compensation de puissance
GpI	plastifiant du polyazoture de glycidyle
NVE	ensemble à nombre de molécules, volume et énergie constants
NVT	ensemble à nombre de molécules, volume et température constants
NPT	ensemble à nombre de molécules, pression et température constants
$T_g$	Température de transition vitreuse
PCFF	Polymer Consistent Force Field
CFF91	Consistent Force Field 91
$R$	Constante des gaz parfaits.

## Liste de distribution

### Interne

1—Directeur général  
3—Bibliothèque  
1—M<sup>me</sup> Hakima Abou-Rachid  
1—M. Louis-Simon Lussier  
1—M. Xavier Lafleur-Lambert  
1—M. Mounir Jaidann  
1—M<sup>me</sup> Nicole Gagnon

### Externe

1—P<sup>re</sup> Josée Brisson,  
Département de Chimie  
Université Laval  
Faculté des sciences et Génie,  
Québec (Québec) G1K 7P4,

1—M. David Saint  
DRDC Ottawa  
Department DSTL  
305, rue Rideau  
Ottawa (Ontario) K1A 0K2

1— Directeur - Gestion du savoir et de l'information (Recherche et développement) (fichier PDF)



SANS CLASSIFICATION  
COTE DE SÉCURITÉ DE LA FORMULE  
(plus haut niveau du titre, du résumé ou des mots-clefs)

**FICHE DE CONTRÔLE DU DOCUMENT**

<b>1. PROVENANCE</b> (le nom et l'adresse) R et D pour la défense Canad Valcartier 2459, boul. Pie-XI nord Québec, QC G3J 1X8		<b>2. COTE DE SÉCURITÉ</b> (y compris les notices d'avertissement, s'il y a lieu) Sans classification													
<b>3. TITRE</b> (Indiquer la cote de sécurité au moyen de l'abréviation (S, C, R ou U) mise entre parenthèses, immédiatement après le titre.) Effet des plastifiants sur la température de transition vitreuse, Tg, du butadiène à terminaison hydroxy et du polyazoture de glycidyle — Simulations et expériences															
<b>4. AUTEURS</b> (Nom de famille, prénom et initiales. Indiquer les grades militaires, ex.: Bleau, Maj. Louis E.) Abou-Rachid, H., Laffleur-Lambert, X. Lussier, L.-S., Mounir Jaidann, Gagnon, N. and Brisson, J.															
<b>5. DATE DE PUBLICATION DU DOCUMENT</b> (mois et année) 2008		<b>6a. NOMBRE DE PAGES</b> 62	<b>6b. NOMBRE DE REFERENCES</b> 32												
<b>7. DESCRIPTION DU DOCUMENT</b> (La catégorie du document, par exemple rapport, note technique ou memorandum. Indiquer les dates lorsque le rapport couvre une période définie.) Rapport technique															
<b>8. PARRAIN</b> (le nom et l'adresse)															
<b>9a. NUMÉRO DU PROJET OU DE LA SUBVENTION</b> (Spécifier si c'est un projet ou une subvention) collaboration		<b>9b. NUMÉRO DE CONTRAT</b>													
<b>10a. NUMÉRO DU DOCUMENT DE L'ORGANISME EXPÉDITEUR</b> TR 2007-615		<b>10b. AUTRES NUMÉROS DU DOCUMENT</b>  N/A													
<b>11. ACCÈS AU DOCUMENT</b> (Toutes les restrictions concernant une diffusion plus ample du document, autres que celles inhérentes à la cote de sécurité.) <table style="width: 100%; border: none;"><tr><td style="width: 20px; text-align: center;"><input checked="" type="checkbox"/></td><td>Diffusion illimitée</td></tr><tr><td style="text-align: center;"><input type="checkbox"/></td><td>Diffusion limitée aux entrepreneurs des pays suivants (spécifier)</td></tr><tr><td style="text-align: center;"><input type="checkbox"/></td><td>Diffusion limitée aux entrepreneurs canadiens (avec une justification)</td></tr><tr><td style="text-align: center;"><input type="checkbox"/></td><td>Diffusion limitée aux organismes gouvernementaux (avec une justification)</td></tr><tr><td style="text-align: center;"><input type="checkbox"/></td><td>Diffusion limitée aux ministères de la Défense</td></tr><tr><td style="text-align: center;"><input type="checkbox"/></td><td>Autres</td></tr></table>				<input checked="" type="checkbox"/>	Diffusion illimitée	<input type="checkbox"/>	Diffusion limitée aux entrepreneurs des pays suivants (spécifier)	<input type="checkbox"/>	Diffusion limitée aux entrepreneurs canadiens (avec une justification)	<input type="checkbox"/>	Diffusion limitée aux organismes gouvernementaux (avec une justification)	<input type="checkbox"/>	Diffusion limitée aux ministères de la Défense	<input type="checkbox"/>	Autres
<input checked="" type="checkbox"/>	Diffusion illimitée														
<input type="checkbox"/>	Diffusion limitée aux entrepreneurs des pays suivants (spécifier)														
<input type="checkbox"/>	Diffusion limitée aux entrepreneurs canadiens (avec une justification)														
<input type="checkbox"/>	Diffusion limitée aux organismes gouvernementaux (avec une justification)														
<input type="checkbox"/>	Diffusion limitée aux ministères de la Défense														
<input type="checkbox"/>	Autres														
<b>12. ANNONCE DU DOCUMENT</b> (Toutes les restrictions à l'annonce bibliographique de ce document. Cela correspond, en principe, aux données d'accès au document (11). Lorsqu'une diffusion supplémentaire (à d'autres organismes que ceux précisés à la case 11) est possible, on pourra élargir le cercle de diffusion de l'annonce.) Illimitée															

SANS CLASSIFICATION  
COTE DE LA SÉCURITÉ DE LA FORMULE  
(plus haut niveau du titre, du résumé ou des mots-clefs)

SANS CLASSIFICATION

COTE DE LA SÉCURITÉ DE LA FORMULE  
(plus haut niveau du titre, du résumé ou des mots-clefs)

13. SOMMAIRE (Un résumé clair et concis du document. Les renseignements peuvent aussi figurer ailleurs dans le document. Il est souhaitable que le sommaire des documents classifiés soit non classifié. Il faut inscrire au commencement de chaque paragraphe du sommaire la cote de sécurité applicable aux renseignements qui s'y trouvent, à moins que le document lui-même soit non classifié. Se servir des lettres suivantes: (S), (C), (R) ou (U). Il n'est pas nécessaire de fournir ici des sommaires dans les deux langues officielles à moins que le document soit bilingue.)

(U) Les formulations des propergols et explosifs de haute performance sont basées sur l'incorporation de matériaux énergétiques cristallins à l'intérieur d'une matrice de polymère élastomère dans le but d'impartir une insensibilité et des propriétés mécaniques acceptables aux matériaux. La plupart des explosifs plastiques utilisés sont basés sur le polybutadiène, un élastomère inerte. La densité énergétique totale de ces matériaux PBX pourrait être augmentée en remplaçant ce polymère inerte HTPB par le polymère énergétique GAP. Il faut toutefois s'assurer de maintenir les propriétés mécaniques du matériau par l'utilisation des plastifiants compatibles appropriés. La température de transition vitreuse est une donnée représentative permettant d'évaluer les caractéristiques élastomères du matériau, et ainsi que son degré d'insensibilité. Cette propriété Tg a été calculée par modélisation et mesurée expérimentalement pour les deux polymères: le HTPB inerte et le GAP énergétique.

14. MOTS-CLÉS, DESCRIPTEURS OU RENSEIGNEMENTS SPÉCIAUX (Expressions ou mots significatifs du point de vue technique, qui caractérisent un document et peuvent aider à le cataloguer. Il faut choisir des termes qui n'exigent pas de cote de sécurité. Des renseignements tels que le modèle de l'équipement, la marque de fabrique, le nom de code du projet militaire, la situation géographique, peuvent servir de mots-clés. Si possible, on doit choisir des mots-clés d'un thésaurus, par exemple le "Thesaurus of Engineering and Scientific Terms (TESTS)". Nommer ce thésaurus. Si l'on ne peut pas trouver de termes non classifiés, il faut indiquer la classification de chaque terme comme on le fait avec le titre.)

HTPB, GAP, DOA, Plastifiants, Modélisation moléculaire, Champ de force, PBX, Température de transition vitreuse, Tg

SANS CLASSIFICATION

COTE DE SÉCURITÉ DE LA FORMULE  
(plus haut niveau du titre, du résumé ou des mots-clefs)



## **Defence R&D Canada**

Canada's Leader in Defence  
and National Security  
Science and Technology

## **R & D pour la défense Canada**

Chef de file au Canada en matière  
de science et de technologie pour  
la défense et la sécurité nationale



[www.drdc-rddc.gc.ca](http://www.drdc-rddc.gc.ca)

